

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dario Hojsak

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing. stroj.

Student:

Dario Hojsak

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Dario Hojsak

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru Izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na svim savjetima, komentarima i ustupljenoj literaturi tijekom izrade rada. Također zahvaljujem se Dr. sc. Maji Zebić Avdičević i laborantu Marku Skozritu na korisnim savjetima i pomoći pri izradi laboratorijskih eksperimenata.

Zahvalu upućujem i Dr. sc. Ivani Bačić iz Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan Vučetić" koja mi je pružila priliku i omogućila izradu dijela eksperimentalnog rada. Također, zahvaljujem se i servisnom savjetniku Predragu Filipoviću iz autoservisa Štasni d.o.o. na ustupljenim uzorcima ulja.

Na kraju posebnu zahvalu iskazujem svojoj obitelji koja mi je pružila veliku podršku tijekom proteklih godina studiranja.

Dario Hojsak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, broдостројарски i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Dario Hojsak**

Mat. br.: 0035196755

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Postupci utvrđivanja degradacije/starenja motornih ulja**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Procedures for determining the degradation/aging of engine oils**

Opis zadatka:

Motorna ulja za podmazivanje kompleksne su mješavine baznih ulja i aditiva, koje su podložne degradaciji/starenju već od trenutka proizvodnje. Degradacija ulja nastupa tijekom skladištenja, obično sporijim tempom, a bržim tempom se odvija tijekom primjene ulja, odnosno tijekom rada motora. Za motorna ulja koja više ne mogu zadovoljiti minimalne zahtjeve u eksploataciji, odnosno koja su izgubila svoja početna svojstva kaže se da su - stara ulja, a u tom stanju proglašavaju se opasnim otpadom i predstavljaju prijetnju okolišu.

Od velike je važnosti, i ekonomske i ekološke, prepoznati jesu li se s uljem tijekom skladištenja i/ili tijekom primjene u motoru dogodile promjene radi kojih treba prekinuti njegovu upotrebu, obaviti izmjenu i unijeti novo, svježe ulje u sustav podmazivanja. Danas je razvijen cijeli niz analitičkih postupaka koji imaju glavnu svrhu pouzdano odgovoriti na pitanje do kojeg stupnja je ulje degradiralo.

U ovom radu potrebno je:

- objasniti pojmove - degradacija ulja, starenje ulja, oksidacijska stabilnost ulja, termička stabilnost ulja, korozijska stabilnost ulja, hidrolitička stabilnost ulja,
- pronaći i proučiti normirane metode za utvrđivanje navedenih parametara kojima se može pratiti degradacija ulja tijekom upotrebe i donositi zaključci o starosti ulja,
- izraditi analitičke procedure za određivanje parametara starenja ulja,
- na primjeru najmanje dva motorna ulja odrediti u laboratoriju neke od parametara degradacije prema standardiziranim metodama (ukupni kiselinski broj, ukupni bazni broj i dr.) i donijeti zaključke o stanju ispitivanog ulja.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenog 2016.

Rok predaje rada:

1. rok: 24. veljače 2017.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2017.

3. rok: 22. rujna 2017.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27.2. - 03.03. 2017.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2017.

3. rok: 25.9. - 29. 09. 2017.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA | IV |
| POPIS KRATICA | V |
| SAŽETAK | VI |
| SUMMARY | VII |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. STARENJE MOTORNOG ULJA | 2 |
| 2.1. Degradacija ulja | 2 |
| 2.2. Oksidacijska stabilnost ulja | 6 |
| 2.3. Termička stabilnost ulja | 8 |
| 2.4. Korozijska stabilnost ulja | 9 |
| 2.5. Hidrolitička stabilnost ulja | 10 |
| 3. METODE ZA ODREĐIVANJE PARAMETARA | 11 |
| 3.1. Viskoznost | 11 |
| 3.1.1. Viskoznost motornog ulja | 11 |
| 3.1.2. Viskozimetar zasnovan na principu padanja kuglice | 12 |
| 3.2. Kiselinski i bazni broj | 13 |
| 3.2.1. Kiselinski broj (Total Acid Number – TAN) | 13 |
| 3.2.2. Ukupni bazni broj (Total Base Number – TBN) | 14 |
| 3.3. Određivanje kiselinskog broja kolorimetrijskom metodom | 14 |
| 3.4. Određivanja kiselinskog broja potencimetrijskom titracijom | 15 |
| 3.5. Određivanje degradacije mazivih ulja primjenom infracrvene spektroskopije | 16 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO | 18 |
| 4.1. Određivanje viskoznosti | 19 |
| 4.1.1. Oprema potrebna za određivanje dinamičke viskoznosti | 19 |
| 4.1.2. Kalibracija kuglice broj 2 | 21 |
| 4.1.3. Postupak određivanja viskoznosti | 22 |
| 4.1.4. Rezultati mjerenja viskoznosti | 23 |
| 4.1.5. Zaključak na temelju rezultata viskoznosti | 27 |
| 4.2. Određivanje kiselinskog broja kolorimetrijskom metodom | 27 |
| 4.2.1. Oprema potrebna za mjerenje kiselinskog i baznog broja | 27 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2. Postupak određivanja kiselinskog broja | 28 |
| 4.2.3. Rezultati mjerenja kiselinskog broja | 32 |
| 4.2.4. Analiza rezultata..... | 34 |
| 4.3. Određivanje degradacije mazivih ulja pomoću FTIR-a | 34 |
| 4.3.1. Oprema potrebna za mjerenje | 35 |
| 4.3.2. Postupak provedbe analize ulja..... | 36 |
| 4.3.3. Rezultati provedene analize | 36 |
| 5. ZAKLJUČAK | 41 |
| LITERATURA..... | 42 |
| PRILOZI | 44 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 3.1. Höppler-ov viskozimetar..... | 13 |
| Slika 3.2. Primjer potenciometrijske titracije | 16 |
| Slika 3.3. Infracrveni transmisijski spektri uzoraka rabljenih ulja..... | 17 |
| Slika 4.1. Uzorci ulja | 19 |
| Slika 4.2. Höpplerov viskozimetar | 20 |
| Slika 4.3. Uređaj za mjerenje gustoće ulja..... | 20 |
| Slika 4.4. Kalibracijsko ulje..... | 21 |
| Slika 4.5. Kuglica u staklenoj cijevi viskozimetra | 23 |
| Slika 4.6. Uzorak ulja 1 i pipeta..... | 28 |
| Slika 4.7. Mjerenje mase KOH pomoću analitičke vage..... | 28 |
| Slika 4.9. Uzorak od 10 g ulja u Erlenmayerovoj tikvici | 29 |
| Slika 4.8. Neutralizacija etanola s otopinom KOH | 29 |
| Slika 4.10. Pojava ružičastog obojenja | 30 |
| Slika 4.11. Nulta proba titracije etanola | 31 |
| Slika 4.12. Infracrveni spektrometar | 35 |
| Slika 4.13. Prikaz generiranih dijagrama u MS Excel-u | 36 |
| Slika 4.14. Valni spektar za ulje 1 (Elf 5W-40, Renault Clio, 1.5 dCi, 30000 km)..... | 37 |
| Slika 4.15. Valni spektar za ulje 2 (Castrol Edge 5W-30, VW Passat, 2.0 TDI, 15000 km) ... | 38 |
| Slika 4.16. Valni spektar za ulje 3 (Repsol 5W-30, Škoda Octavia, 2.0 TDI, 15000 km) | 38 |
| Slika 4.17. Valni spektar za ulje 4 (Elf 5W-30, Renault Laguna, 1.9 dCi, 40000 km)..... | 39 |
| Slika 4.18. Valni spektar za ulje 5 (INA UltraSint 5W-30, 10% dizela)..... | 39 |
| Slika 4.19. Valni spektar za ulje 6 (INA UltraSint 5W-30, 10% benzina)..... | 40 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 2.1. Strukture inhibitora oksidacije [2] | 8 |
| Tablica 3.1. Klasifikacija motornih ulja prema viskoznosti, SAE klasifikacija [11] | 12 |
| Tablica 4.1. Rabljeni uzorci ulja koji su korišteni u analizi | 18 |
| Tablica 4.2. Vrste i svojstva kuglica Höppler-ovog viskozimetra [10]..... | 22 |
| Tablica 4.3. Izmjerena gustoća uzoraka pri trenutnoj temperaturi..... | 23 |
| Tablica 4.4. Izračunata gustoća uzoraka ulja pri 20 °C | 24 |
| Tablica 4.5. Vrijeme padanja kuglice | 25 |
| Tablica 4.6. Dinamičke viskoznosti | 26 |
| Tablica 4.7. Srednja vrijednost utroška HCl..... | 31 |
| Tablica 4.8. Vrijednost kiselinskog broja u različitim uzorcima | 33 |

POPIS KRATICA

ASTM - American Society for Testing & Materials (Američko udruženje za ispitivanja i materijale)

DIN - Deutsches Institut für Normung (Njemački institut za norme)

ISO - International organization for standardization (Međunarodna organizacija za standardizaciju)

SAE - Society of automotive engineers (Društvo inženjera na području automobilizma)

TAN - Total Acid Number (Ukupni kiselinski broj)

TBN - Total Base Number (Ukupni bazni broj)

MSUI - Motor s unutarnjim izgaranjem

FTIR - Fourier Transform Infrared (Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom)

SAŽETAK

U okviru ovog završnog rada objašnjeni su utjecajni parametri koji utječu na svojstva ulja kao što su: degradacija ulja, starenje ulja, oksidacijska stabilnost ulja, termička stabilnost ulja, korozijska stabilnost ulja, hidrolitička stabilnost ulja. Prikazane su neke od metoda koje se koriste za utvrđivanje navedenih parametara. Nakon utvrđivanja utjecajnih parametara koji djeluju na motorno ulje može se pratiti promjena svojstava ulja tijekom upotrebe i donijeti zaključke o starosti ulja. Eksperimentalni dio obuhvaća analizu 12 uzoraka motornog ulja, od čega je 6 uzoraka svježeg (sirovog) ulja, 4 uzorka rabljenog motornog ulja koje je bilo u eksploataciji te 2 uzoraka sa 10 % masenog udjela motornog benzina i 10 % masenog udjela dizelskog goriva. Na temelju analize i pokusa utvrđeni su neki od parametara degradacije te doneseni zaključci o stupnju degradiranosti motornog ulja.

Ključne riječi: motorno ulje, degradacija, starenje, FTIR, viskoznost, kiselinski broj, titracija

SUMMARY

In this bachelor thesis are the influential parameters that affect the properties of the oil explained, such as the degradation of oil, oil aging, the oxidation stability of oil, the thermal stability of oil, the corrosion stability of oil, the hydrolytic stability of oil. Some of the methods used for determining these parameters are shown. After establishing of the influential parameters that affect the engine oil, changes of the properties of the oil during use can be monitored and conclusions about the age of the oil can be made. The experimental part includes an analysis of 12 motor oil samples of which 6 are samples of fresh (raw) oil, 4 are samples of used motor oil that has been in exploitation and 2 are samples with 10% mass fraction of gasoline and 10% mass fraction of diesel fuel. Some parameters of degradation and drawn conclusions on the degree of degradation of engine oil were determined and based on the analysis and experiments.

Keywords: motor oil, degradation, aging, FTIR, viscosity, acid number, titration

1. UVOD

Motorna ulja za podmazivanje kompleksne su mješavine baznih ulja i aditiva, koje su podložne degradaciji/starenju, već od trenutka proizvodnje. Degradacija ulja nastupa tijekom skladištenja, obično sporije, dok se ubrzano odvija tijekom primjene ulja, odnosno tijekom rada motora. Za motorna ulja koja više ne mogu zadovoljiti minimalne zahtjeve u eksploataciji, odnosno koja su izgubila svoja početna svojstva kaže se da su – stara ulja, a u tom stanju proglašavaju se opasnim otpadom i predstavljaju prijetnju okolišu.

Zbog ekonomskih i ekoloških razloga važno je prepoznati da li je do promjene ulja došlo tijekom skladištenja i/ili tijekom primjene u motoru zbog kojih treba prekinuti njegovu upotrebu, obaviti izmjenu i unijeti novo svježe ulje u sustav podmazivanja. Danas je razvijen cijeli niz analitičkih postupaka pomoću kojih je moguće utvrditi do kojeg stupnja je ulje degradiralo.

2. STARENJE MOTORNOG ULJA

Glavna funkcija mazivih sredstava je smanjiti trenje između površina koje se dodiruju i koje su u međusobnom relativnom gibanju. Smanjenjem trenja među površinama smanjuje se i trošenje materijala. Upravo se s tim ciljem u motore s unutarnjim izgaranjem dodaje motorno ulje. Osim što smanjuje trenje i trošenje prilikom eksploatacije motora s unutarnjim izgaranjem, motorno ulje također pomaže pri odvođenju topline s prekomjerno zagrijanih dijelova motora te održava različite dijelove motora čistim. Kako bi motorno ulje moglo obavljati sve navedene funkcije, ono mora imati posebna svojstva: otpornost na oksidiranje, stabilnost pri visokim radnim temperaturama, mora biti sposobno neutralizirati spojeve kiselina koje mogu prilikom izgaranja goriva dospjeti u ulje, ne smije se pjeniti i mora pružati dobru antikorozivnu zaštitu. Sva ta svojstva ulje poprima kada mu se dodaju prikladni aditivi u određenim količinama. Kako se vrijeme eksploatacije motora s unutarnjim izgaranjem povećava, upravo se ti aditivi troše i time se mijenjaju fizikalna i kemijska svojstva motornog ulja te ono prolazi kroz proces starenja. Kada motorno ulje, odnosno aditivi koje mu dodajemo, više ne mogu obavljati svoju funkciju potrebno ga je zamijeniti novim. Starenje motornog ulja usko je povezano sa svojstvima ulja kao što su [1]:

- oksidacijska stabilnost ulja,
- termička stabilnost ulja,
- korozijska stabilnost ulja,
- hidrolitička stabilnost ulja.

2.1. Degradacija ulja

Degradacija ulja tijekom eksploatacije se ne može spriječiti, ali se može usporiti redovnim održavanjem i propisnom uporabom motora. Vrijeme upotrebe ulja u motoru s unutrašnjim izgaranjem ovisi o kvaliteti ulja, kvaliteti goriva, uvjetima rada, okolišu, starosti i ispravnosti uređaja koji se podmazuje te o mnogim drugim parametrima. Brzo onečišćenje, a samim time i brza degradacija ulja, ukazuju na neispravnosti u motoru. Redovitim održavanjem (što se odnosi na ispravnost i čistoću motora, radne temperature, dovod goriva, paljenje i izgaranje goriva) može se osigurati duži radni vijek ulja i motora.

U dijagnozi degradiranosti ulja za podmazivanje tijekom njegove uporabe postoji niz metoda za provjeru trenutačnih svojstava, karakteristika i fizikalno-kemijskih parametara. Laboratorijskim analizama može se utvrditi stupanj degradacije maziva i na osnovi toga

donijeti odluka je li mazivo pogodno za dalju uporabu ili se mora mijenjati. Neke su metode normirane, često zahtijevaju i propisanu opremu. U slučaju da barem i jedno od normiranih i provjeravanih svojstava prijeđe dopuštene okvire, mazivo se mora zamijeniti. Provjera nekih svojstava vrlo je jednostavna pa ih je moguće obaviti i izvan laboratorija. Primjerice, takva su svojstva izgled ili miris ulja. Ne postoji propisana metoda za definiranje izgleda korištenog ulja, ali se dosta zna o tipičnom i netipičnom izgledu. Izgled može ukazivati da je potrebno napraviti neke analize – odrediti sadržaj vode, mehaničkih nečistoća itd. Boja ulja "bijeke kave" prilično pouzdano ukazuje na prisutnost većih količina vode, dok jako tamna boja ukazuje na termooksidacijsku degradaciju ulja ili prisutnost čađe. Isto tako ne postoji normirana metoda za određivanje mirisa. Međutim, ako se osjeća jak miris goriva u ulju, zna se da treba kontrolirati uređaj za napajanje, kompresiju motora, izgaranje itd.

Ako je ulje bilo izloženo visokim radnim temperaturama, pa se dogodila termooksidacijska degradacija, "težak" miris ukazat će na to. Tijekom korištenja, gustoća ulja obično raste, osim u slučaju ako je došlo do prodora i otapanja u ulju neke kapljevine koja ima manju gustoću. Gustoća [kg/m^3] je parametar koji se mjeri na 15 °C metodom koja je propisana normom ASTM D 1298, ISO 3675. Rezultat te analize sam za sebe ne daje posebne mogućnosti za procjenu stanja – uporabljivost ulja. Dopusštena promjena gustoće je 10 %.

Porast točke paljenja (plamišta) ukazuje na proces starenja ili isparavanja lako isparivih komponenti iz motornog ulja u uporabi. Točka paljenja je parametar čije je mjerenje propisano metodom definiranom normama ASTM D 92, ISO 2512 i DIN 51376. Tom analizom utvrđuje se prisutnost goriva u ulju i može se povezati s lošim radom uređaja za napajanje gorivom u MSUI. Snižavanje točke paljenja ukazuje na prodor goriva u ulje. Dopusteni pad točke paljenja je 25 %, ali ne bi trebalo tolerirati pad ispod 150 °C.

Sniženje viskoznosti ulja može biti posljedica miješanja s drugim uljem niže viskoznosti ili posljedica prisutnosti goriva. Porast viskoznosti može biti posljedica kontaminacije vodom, produktima trošenja, prisutnosti čađe, produkata oksidacije, miješanja s uljem više viskoznosti ili kao rezultat isparavanja lakših frakcija. Kinematička viskoznost [mm^2/s] se provjerava metodom koja je propisana normom u ASTM D 445. Tom normom tolerira se porast viskoznosti za motorna ulja do 30 % ili pad do 25 %. Analiza indeksa viskoznosti, koja je normirana kroz ASTM D 2270, ISO 2909, može biti važna jedino ako se radi o nepoznatom uzorku korištenog ulja da bi se izvršila identifikacija u smislu provjere je li ono monogradno ili multigradno.

Količina taloga [%] povećava viskoznost ulja i smanjuje mu disperzijsku i detergentsku učinkovitost, može izazvati začepljenje pročišćivača ulja i otežava protok, a može remetiti normalan rad klipnih prstena kod motora s unutrašnjim izgaranjem. Mjerenje je propisano normom ASTM D 2273, a dopuštena granica taloga za motorna ulja je 1 %.

Emisijskom spektrofotometrijskom analizom određuje se sadržaj različitih metala u mazivu. Čestice metala abrazivne su, a ponašaju se i kao katalizatori oksidacije ulja. U motornim uljima podrijetlo pronađenih sastojaka može biti iz aditiva, od habanja, iz goriva, iz zraka ili iz tekućine za hlađenje. Metali iz aditiva mogu biti cink, kalcij, barij ili magnezij i ukazuju na uznapredovali proces potrošnje aditiva. Metali koji potječu od trošenja su željezo, olovo, bakar, krom, aluminij, mangan, srebro, kositar i ukazuju na povećano trošenje dijelova motora. Elementi koji potječu iz rashladne tekućine su natrij i bor, a povećan sadržaj ukazuje na prodor rashladne tekućine u sustav podmazivanja. Povećan sadržaj silicija ili kalcija, koji potječu iz zraka i okoliša (prašina), ukazuje na vjerojatnu neispravnost pročištača za zrak..

Količine čestica u ulju mogu se odrediti laserskom ili optičkom metodom. Laserska metoda daje količinu, veličinu i distribuciju čestica, dok optička metoda daje i identifikaciju. Često se koristi kombinacija obje metode. Rezultati određivanja količine pojedinih čestica najčešće se izražavaju po međunarodnim normama definiranim vrijednostima na ISO skali čistoće, pri čemu se daje broj čestica različite veličine (od 5, 15 i 25 μm) po jednom mL analiziranog ulja. Norma ISO 4406 specificira 2 ili 3 opsega veličine čestica, a postoje drugi načini ispitivanja. Ispitivanje se najčešće koristi za provjeru degradiranosti hidrauličnih ulja, a može se primijeniti i za bilo koji drugi fluid gdje se zahtijeva učinkovit uređaj za pročišćavanje koji se mora nadzirati.

Motori s unutrašnjim izgaranjem redovito imaju filtere ulja. Njihovi uređaji za podmazivanje tako su projektirani da dobro podnose visoke razine čestica (čade), pa na motornim uljima nije potrebno raditi takve testove.

Čistoću motora osiguravaju pročišćivači (filteri) za ulje, zrak i gorivo. Filtere treba redovno kontrolirati i po potrebi zamjenjivati. Ako motorno vozilo duže vrijeme radi u prašnjavom okruženju, filter za zrak treba češće čistiti ili mijenjati. Period zamjene u tom se slučaju određuje na osnovi broja radnih sati, a ne prema prijednim kilometrima. Filteri za gorivo štite motor od vode koja se eventualno kondenzirala u spremniku i od drugih nečistoća koje su dospjele u gorivo prilikom transporta, manipuliranja ili skladištenja. Radna

temperatura motora mora se redovito nadzirati. Cilj je održavanje rada motora na optimalnoj radnoj temperaturi. Ako je temperatura motora preniska, smanjena je učinkovitost izgaranja.

Neizgorjelo gorivo razrjeđuje motorno ulje, pogoršava podmazivanje, a kondenzirana para i čađa, zbog pothlađenog motora, stvaraju velike količine hladnog taloga i kiselina. Ako motor radi na previsokoj temperaturi, pregrijava se ulje. To dovodi do intenzivne termooksidacijske razgradnje i zgrušnjavanja ulja. Zbog toga treba provjeravati funkcionalnost termostata, ispravnost hladnjaka, svih vodova i priključaka kao i kvalitetu rashladne tekućine. Ako vozilo ima poseban hladnjak za ulje, treba ga redovito čistiti da bi se osigurala dobra izmjena topline. Za osiguranje što bolje učinkovitosti izgaranja goriva uređaji za napajanje i paljenje moraju biti u besprijekornom stanju. Ispravnost tih uređaja, uz to što pridonose boljem iskorištenju goriva, utječu i na duži radni vijek ulja.

Za utvrđivanje stupnja degradacije maziva koriste se različite dijagnostičke metode. Najpouzdanije rezultate daju metode koje se temelje na laboratorijskim analizama maziva. Postoje i (manje pouzdane) metode koje se mogu izvoditi izvan laboratorija. Promjene stanja maziva tijekom upotrebe mogu se ustanoviti različitim ispitivanjima, kao što su:

- provjera razrjeđenja ulja gorivom,
- ispitivanje količine taloga u ulju,
- ispitivanje kemijskih promjena u mazivu koje su nastale zbog oksidacije ili korozije,
- ispitivanje stupnja istrošenosti različitih metalnih dijelova itd.

U toku eksploatacije mijenjaju se osobine svih elemenata tribo-mehaničkog sustava. Fizičke i kemijske promjene ulja se javljaju kao posljedice degradacije samog baznog ulja i aditiva, kao i kontaminacije ulja (prodor goriva, vode, nastanak čađi i sl.). Degradacija ulja je veliki problem kako za podmazivanje, tako i za sam sustav. Najčešće se javlja zbog oksidacije, hidrolize, te uslijed utjecaja visokih temperatura (termička degradacija). U mnogim slučajevima je upravo kombinacija ova tri faktora zaslužna za propadanje ulja. Kada dođe do propadanja ulja, mijenja se njegov sastav, a samim time utječe i na funkcionalna svojstva maziva. Tokom procesa degradacije, stvara se niz neželjenih produkata koji dovode do stvaranja taloga i naslaga, pojave korozije i sl [2].

2.2. Oksidacijska stabilnost ulja

Tijekom eksploatacije, maziva ulja su često duži vremenski period uz prisustvo kisika izložena visokim temperaturama. Pri tome dolaze u dodir sa materijalima koji pokazuju katalitičko djelovanje, kao što su na primjer metali. Pri takvim uvjetima dolazi do tzv. starenja ulja. S jedne strane se oslobađaju slobodne i vezane kiseline, kao produkti starenja, putem procesa oksidacije, a s druge strane smolasta tvar kao rezultat reakcija oksidacije i polimerizacije. Ova smolasta tvar je u početnom stadiju topiva u mazivom ulju, a zatim se u toku daljnjeg starenja u njemu izdvaja u obliku taloga. U principu, parafinski ugljikovodici su skloni stvaranju kiselina i kondenzacijskih produkata koji dovode do porasta viskoznosti ulja. Oksidacijski inhibitori sprječavaju formiranje korozivnih kiselina [3].

Aromatski ugljikovodici su podložni oslobađanju kondenzacijskih molekulskih tvari koje izazivaju porast viskoznosti. Određivanje oksidacijske stabilnosti ima za cilj procjenjivanje vijeka uporabe i ponašanja mazivog ulja u pogonu. Iz tih se razloga, pri izvođenju oksidacijskih ispitivanja trebaju odabrati uvjeti koji najviše odgovaraju uvjetima u praksi. Oksidacijska stabilnost svježih proizvedenih motornih ulja se određuje u ispitnim motorima. Bitni parametri u oksidacijskim ispitivanjima su: vrijeme ispitivanja, temperatura, oksidacijsko sredstvo i katalizator. Oni utječu na rezultate ispitivanja na karakterističan način i moraju međusobno biti usklađeni u odnosu jedan na drugoga. Vrijeme oksidacije ulja može biti od velikog značaja za određivanja je li ulje u fazi potpune ili djelomične degradacije.

Na osnovu mehanizma oksidacijske degradacije ugljikovodika utvrđuju se različiti produkti starenja. Ocjena oksidacijske stabilnosti se postiže određivanjem tih produkata starenja ili izazvanih promjena određenih osobina maziva. Kod nekih metoda određivanja oksidacijske stabilnosti koristi se količina potrošenog kisika.

Do degradacije ulja u toku eksploatacije dolazi uglavnom zbog oksidacije ugljikovodika na visokim temperaturama. Pojava oksidacije je glavni razlog za porast viskoznosti, nastanak lakova, naslaga i taloga, potrošnju aditiva, porast kiselinskog broja, kao i pojavu hrđe i korozije metalnih dijelova sustava za podmazivanje. Primjerice, ukoliko se radna temperatura ulja povisi za 10°C, oksidacija će se odvijati dvostruko brže što ujedno znači da je životni vijek ulja dvostruko smanjen, no to dolazi do izražaja tek kod temperatura iznad 65°C. Proces oksidacije se odvija kroz tri faze: inicijaciju, propagaciju i terminaciju. U fazi inicijacije koja je prikazana jednadžbom (1) slijed djelovanja vanjskih faktora, kao što su visoke temperature dolazi do formiranja slobodnih radikala, što je prikazano slijedećom reakcijom: $RH + O_2$, u

navedenoj jednadžbi RH predstavlja ugljikovodik koji potječe iz ulja, dok su R i HOO nastali slobodni radikali. Ova reakcija je relativno spora na sobnoj temperature, dok pri porastu temperature dolazi do njenog ubrzavanja [3].



Ugljikovodik + Kisik \rightarrow Alkil radikal + Hidroperoksiradikal

Slobodni radikali su visokoreaktivni i mogu reagirati s kisikom pri čemu nastaju peroksi - radikali. Kako se nastavljaju reakcije inicijacije, dolazi do porasta sadržaja peroksida (ROOH i HOOH), što vodi do sekundarne reakcije inicijacije koja je prikazana jednadžbom (2), gdje su peroksidi izvori slobodnih radikala.



Alkil hidroperoksid \rightarrow Alkiloksi radikal + Hidroksi radikal

Druga faza procesa oksidacije je propagacija (3) koja vodi k daljnjoj degradaciji maziva.



Alkil radikal + Kisik \rightarrow Radikal peroksid + Alkil peroksid \rightarrow Alkil hidroperoksid + Alkil radikal

Posljednji stupanj procesa oksidacije je terminacija kojom se zaustavlja proces oksidacije. Što je učinkovitiji ovaj korak, manji je stupanj oksidacije. Iz tog razloga u formulaciju maziva obavezno ulaze i antioksidansi, koji zaustavljaju proces formiranja stabilnih radikala. Antioksidansi djeluju ili razlaganjem peroksida ili reagiranjem sa slobodnim radikalima, prema reakcijama (4) i (5).



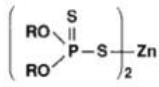
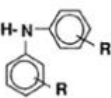
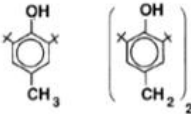
Antioksidant

Postoje dva osnovna tipa antioksidanata:

- primarni (hvatači slobodnih radikala) - Uklanjaju radikale koji iniciraju lančane reakcije koje dovode do ubrzane oksidacije maziva. Aromatski amini i fenoli su primjer primarnih antioksidansa i imaju široku primjenu u uljima za industrijsku upotrebu, struktura im je prikazana u tablici Tablica 2.1. i

- sekundarni (razlagači peroksida) - Reagiraju sa peroksidima i formiraju nereaktivne proizvode koji ne sudjeluju u daljnjoj oksidaciji maziva. Cinkditiiofosfat i fosfiti spadaju u ovu grupu antioksidanata, struktura im je prikazana u tablici Tablica 2.1.

Tablica 2.1. Strukture inhibitora oksidacije [2]

| | | Primjena |
|------------------------------|---|---|
| Cink alkilditiofosfat |  | Industrijska ulja, motorna ulja |
| Aminski |  | Industrijska ulja, motorna ulja (u kombinaciji sa fenolnim inhibitorima) |
| Fenolni |  | Industrijska ulja, motorna ulja (u kombinaciji sa aminskim inhibitorima) |

2.3. Termička stabilnost ulja

Termička stabilnost nekog ulja se najčešće karakterizira temperaturom njegovog razlaganja. Ona se obično određuje putem termogravimetrije (analitička tehnika kojom se pri zagrijavanju neke tvari kontinuirano mjeri smanjenje mase u ovisnosti o temperaturi koja je izazvala smanjenje mase zbog razlaganja određenih spojeva), odnosno diferencijalne analize i na osnovi mjerenja napona para. Termička stabilnost je obično manje važna od oksidacijske stabilnosti i ne ovisi tako striktno o uvjetima primjene. Stoga postoji daleko manje potrebe za tako velikim brojem različitih ispitivanja termičke stabilnosti. Metode IP 311 i ASTM D 2960 upravo su predviđene da pokazuju tendenciju ulja k kemijskom razlaganju kada dolazi do porasta temperature. Obje metode ispitivanja koriste se za određivanje utjecaja temperature u uvjetima kada je bez prisustva kisika ili u vrlo maloj količini.

Uslijed visokih temperatura dolazi do toplinske degradacije ulja. Pod ovim se procesom starenja motornog ulja podrazumijeva izgaranje male količine ulja na mikroskopskoj razini. To se izgaranje javlja kao posljedica komprimiranja zarobljenog zraka u ulju u obliku mikroskopskih mjehurića. Naime, ti se mjehurići mogu komprimirati na vrlo visoke tlakove pri čemu se oko mjehurića javljaju visoke temperature zbog kojih ulje izgara i tako stvara smole i lakove koje se talože na metalnim stjenkama dijelova motora s unutarnjim

izgaranjem. Kod povećanja temperature dolazi do značajne promjene viskoznosti, te nastaje i veća količina kiselih produkata. Nastali produkti oksidacije i polimerizacije utječu na porast viskoznosti [3].

2.4. Korozijska stabilnost ulja

Mineralna ulja sklona su da na površinama čvrstih tijela stvaraju hidrofbne filmove i na taj način pokazuju prirodno antikorozijsko djelovanje. Sama mineralna ulja napadaju metale tek kad u sebi sadrže veće količine protona (odnosno H^+ iona) koji se pojavljuju kao produkti starenja ulja ili se nalaze u aditivima. Prirodno zaštitno djelovanje mineralnih ulja danas ne zadovoljava uobičajene uvjete rada te se u njega dodaju inhibitori korozije. Inhibitori korozije za maziva ulja moraju djelovati u sustavu koji sadrži i ostale aditive (disperzente, emulgatore...), te se moraju međusobno „podnositi“, tj. ne smiju međusobno reagirati u ulju. Koroziju izazivaju agresivni produkti starenja ulja, reaktivne komponente aditiva ili drugi produkti razlaganja tijekom eksploatacije. Ispitivanje korozijske stabilnosti također predstavlja granične uvjete eksploatacije. Neke od metoda ispitivanja korozijske stabilnosti su: ispitivanje miješanja ulja i vode, vlažna komora s prodorom zraka, kondenzacijska komora s agresivnom atmosferom i dr. [3].

Korozija uzrokuje gubitak materijala s površine metala. Teška korozija može utjecati na nosivost određenih komponenata, što rezultira havarijom u motoru ili drugim dijelovima. Dakle, korozija ne samo da skraćuje vijek trajanja dijelova zbog degradacije površine, već potencijalno i skraćuje vijek trajanja maziva. Tijekom razvoja maziva velika se pozornost posvećuje na korozijsku stabilnost, uvelike je značajna i bitna tijekom eksploatacije ulja, jer može neposredno uzrokovati velika oštećenja u motoru. Za povećanje korozijske stabilnosti, u motorna ulja trebamo dodati inhibitore korozije.

Hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. volatile corrosion inhibitor) se najčešće koriste za sprječavanje atmosferske korozije metala u zatvorenim prostorima. Mogu se definirati kao kemijska tvar ili kemijske tvari uglavnom organskog podrijetla koje imaju visoki tlak para i tako mogu spriječiti atmosfersku koroziju metala. Zaštitno djelovanje ovih inhibitora je u usporavanju anodnog ili katodnog procesa adsorpcijom na površini metala. [4]

Hlapljivi inhibitori poboljšavaju eksploatacijska svojstva ulja i imaju prednost nad uljima koja ih ne koriste. Kada se takvom ulju doda hlapljivi inhibitor korozije, podmazivanje će motoru omogućiti zaštitu i dok je motor uskladišten, dodatkom hlapljivih inhibitora značajno

smo povećali zaštitu motora kada on nije u pogonu (tijekom uskladištenja), te kada je motor u primjeni u radnom okruženju. Na taj način nije nam potrebna izmjena ulja tijekom uskladištenja, što nam skraćuje vrijeme održavanja motora, i uštedu. Pravilno odabrana kombinacija hlapljivih inhibitora korozije i maziva produžuje vijek trajanja motora i oštećenja od korozije svodi na najmanju moguću mjeru. Zahtjevi kojih se pri dodavanju hlapljivih inhibitora korozije u maziva treba pridržavati variraju ovisno o uvjetima njihove primjene. Ti su proizvodi obično termostabilni, ne napadaju obojene metale pri visokim temperaturama, niti utječu na fizikalno kemijska svojstva maziva. Korozijski inhibitori djeluju tako da:

- uklanjaju vodu i elektrolite s metalne površine i djeluju kao istiskivači vode,
- potiču emulgiranje slobodne vode i
- kemijski pasiviziraju metalne površine.

Korozivno trošenje uzrokovano je kemijskom reakcijom te s vremenom dolazi do propadanja površine te ljuštenja metala. Voda i nusprodukti izgaranja su katalizatori kemijskog djelovanja. Voda koja ostane u motoru može sadržavati korozivne nusprodukte koji formiraju kisele spojeve. Na primjer, sva dizelska goriva, kada izgaraju, ostavljaju malu količinu sumpora. Ta mala količina sumpora u kombinaciji s vodom u Dieselovu motoru može reagirati formirajući sumpornu kiselinu koja uzrokuje korozivno trošenje motora. Utvrđeno je da su oštećenja prstenova i cilindra motora uzrokovani korozivnim i mehaničkim trošenjima. Također, odnos između korozivnog i mehaničkog trošenja nije točno utvrđen, ali je generalno prihvaćen odnos 4:1 između ove dvije vrste trošenja.

Životni vijek motora ovisi o korozivnom trošenju prstena klipova, cilindra i ležaja koljenastog vratila. Testovi pokazuju da na korozivno trošenje motora ne utječe viskoznost ulja za podmazivanje nego kvaliteta aditiva koji se dodaju [5].

2.5. Hidrolitička stabilnost ulja

Hidroliza je kemijska reakcija u kojoj voda reagira s drugim tvarima pri čemu nastaju dvije ili više novih tvari. Taj se proces javlja i u motoru gdje voda može biti u kemijskoj reakciji s određenim aditivima u motornom ulju što izaziva njihovo cijepanje i promjenu kemijskih svojstava. Najčešće su ovom kemijskom reakcijom zahvaćena esterska sintetička motorna ulja i aditivi koji sprječavaju trošenje i oksidaciju poput cinkovog ditiofosfata. Pod hidrolitičkom stabilnošću se podrazumijeva sklonost mazivih ulja, tj. njihovih komponenti, da u prisustvu vode manje ili više hidroliziraju. Hidrolitičkom razgradnjom nekih sintetičkih ulja i aditiva

moгу se stvoriti talozi te potaknuti povećano korozijsko djelovanje. Hidrolitička stabilnost se obično određuje dugotrajnim zagrijavanjem u prisustvu vode uz cirkuliranje ili pod pritiskom. Analogno se u vodenoj fazi određuju produkti razlaganja. Današnja praktična iskustva ukazuju na izuzetnu hidrolitičku stabilnost ugljikovodika i većeg broja egzistirajućih aditiva [3]. Maziva se sastoje od prirodnih ili sintetičkih estera. Ovi esteri se mogu razgraditi u kiseline i alkohol u kontaktu s vodom. Ova reakcija se označava kao hidroliza gdje ester reagira s vodom, tvoreći kiseline i alkohol:



Hidrolitička brzina reakcije se povećava s povišenjem temperature. Hidrolitička postojanost može se procijeniti tako da motorno ulje pomiješamo s 10 % vode pri temperaturi od 90 °C te tako ostavimo 5 dana. Ona je određena mjerenjem ukupnog kiselinskog broja, gdje i porast ukupnog kiselinskog broja pokazuje nisku hidrolitičku postojanost. Motorna ulja s niskom hidrolitičkom stabilnošću ne smiju se koristiti u uvjetima rada u kojima postoji visok rizik kontakta vode sa motornim uljem. Takvo okruženje može povećati rizik od starenja maziva [6].

3. METODE ZA ODREĐIVANJE PARAMETARA STARENJA ULJA

3.1. Viskoznost

3.1.1. Viskoznost motornog ulja

Jedno od najvažnijih svojstava svakog fluida je viskoznost. Ona predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja koja se javlja kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju fluida kada na njih djeluje smično naprezanje [7]. Motorno ulje je u radu stalno izloženo velikim smičnim naprezanjima, visokim temperaturama i nečistoćama (produkti izgaranja). Danas je to pogotovo izraženo jer se u razvoju automobila i motora teži povećanju snage i okretnog momenta uz što manji ukupni volumen i težinu motora.

4.2.2.1. Klasifikacija motornih ulja prema viskoznosti, SAE klasifikacija

Kod svake primjene mazivih ulja nekoliko značajnijih karakteristika dolazi do izražaja: mazivnost, viskoznost, otpornost prema temperaturi (visokoj ili niskoj), vlazi, prašini i drugo. Navedene veličine teško je opisati i imjeriti. Zbog toga uz komercijalna maziva, kao i maziva posebne namjene, treba pridružiti određene oznake koje maziva svrstavaju u posebne grupe. Te grupe ili klasifikacije omogućuju ili barem olakšavaju pravilnu primjenu i upotrebu

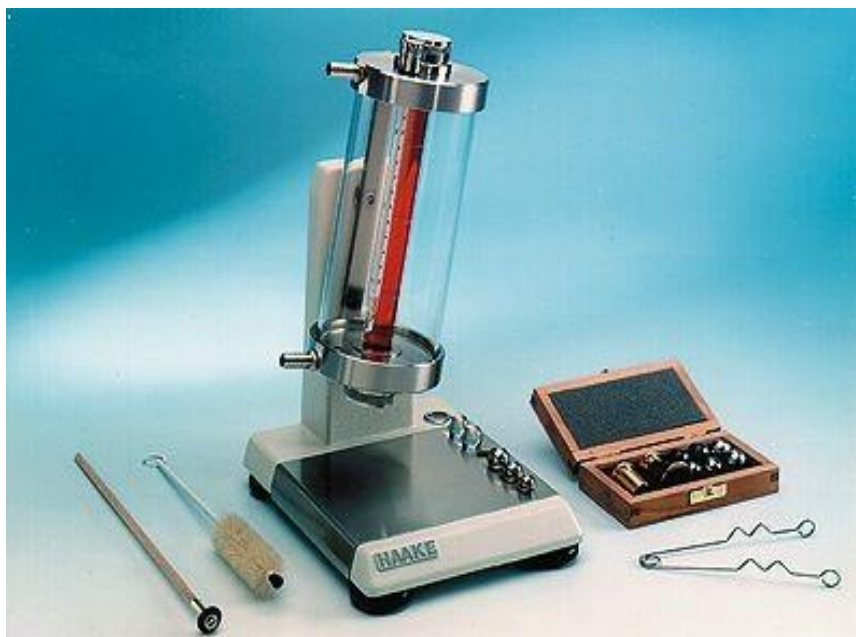
maziva. Premda se danas teži internacionalizaciji oznaka, međunarodnoj standardizaciji, još će niz godina u primjeni ostati razne klasifikacije, nacionalne (kao SAE), vojne (MIL, DEF.STAND) ili tvorničke (Caterpillar) i dr. Ovdje je kao primjer prikazana SAE klasifikacija motornih ulja [8].

Tablica 3.1. Klasifikacija motornih ulja prema viskoznosti, SAE klasifikacija [11]

| SAE viskozna grupa | Viskoznost na niskim temperaturama | | Viskoznost na visokim temperaturama | | Granična temperatura pumpabilnosti ASTM D 3829 °C max. |
|--------------------------|---------------------------------------|--------|--|------|--|
| | mPas najviše | na. °C | 100 °C ASTMD D 445 mm ² /s | | |
| | | | min. | max. | |
| 0W | 6200 | -35 | 3,8 | - | -40 |
| 5W | 6600 | -30 | 3,8 | - | -35 |
| 10W | 7000 | -25 | 4,1 | - | -30 |
| 15W | 7000 | -20 | 5,6 | - | -25 |
| 20W | 9500 | -15 | 5,6 | - | -20 |
| 25W | 13000 | -10 | 9,3 | - | -15 |
| 20 | - | - | 5,6 | 9,3 | - |
| 30 | - | - | 9,3 | 12,5 | - |
| 40 | - | - | 12,5 | 16,3 | - |
| 50 | - | - | 16,3 | 21,9 | - |
| 60 | - | - | 21,9 | 26,1 | - |

3.1.2. Viskozimetar zasnovan na principu padanja kuglice

Princip ovog viskozimetra zasnovan je na padanju staklene ili čelične kuglice kroz skoro vertikalno postavljenu staklenu cijev koja je ispunjena uzorkom na konstantnoj temperaturi. Kuglica je poznate gustoće i promjera, a brzina kojom ona pada je obrnuto proporcionalna viskoznosti uzorka. Ovaj viskozimetar se još naziva Höppler-ov viskozimetar.



Slika 3.1. Höppler-ov viskozimetar

Izračunavanje dinamičke viskoznosti slijedi iz:

$$\eta = K \cdot (\rho_k - \rho_t) \cdot t, \quad [\text{mPas}]. \quad (3.1)$$

Gdje je:

- η - koeficijent viskoznosti, Pas,
- K - konstanta kuglice, $\text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3 / \text{g} \cdot \text{s}$,
- t - vrijeme padanja kuglice, s,
- ρ_k - gustoća kuglice, g/cm^3 ,
- ρ_t - gustoća uzorka, g/cm^3 .

Kuglice koje se koriste mogu biti različite gustoće i promjera, a raspon koeficijenta viskoznosti se kreće od 0,06 – 20 Pas. Vrijeme padanja kuglice propisano je prema [9].

3.2. Kiselinski i bazni broj

3.2.1. Kiselinski broj (Total Acid Number – TAN)

Predstavlja mjeru kiselosti fluida. Pod kiselinskim brojem podrazumijeva se broj miligrama KOH (kalijevo hidroksoida) potreban za neutralizaciju 1 g ispitivanog uzorka, odnosno slobodnih masnih kiselina u 1 g uzorka. Ukupan kiselinski broj TAN (Total acid number) je veličina koja nam pokazuje da li je u ulju uslijed oksidacije došlo do stvaranja kiselih produkata sagorijevanja. Ovaj broj se tijekom rada povećava, a najveća dozvoljena vrijednost je 5 ili kada se približi vrijednosti TBN-a [10].

3.2.2. Ukupni bazni broj (Total Base Number – TBN)

Ukupni bazni broj je mera kapaciteta motornog ulja za neutraliziranje jakih kiselina, a definira se brojčanom vrijednosti sadržaja KOH (kalijevog hidroksida) u miligramima po 1 g ulja. U toku eksploatacije ulja, troši se KOH potreban za neutralizaciju kiselina pa ukupni bazni broj (TBN) opada. Kod motora s većom potrošnjom ulja, stalnim dolijevanjem ulja stabilizira se TBN. Pri maloj potrošnji, kod kvalitetnih ulja, maloj količini ulja u karteru ili visokom udjelu sumpora u gorivu motora neizbježno dolazi do znatnog pada baznog broja.

Kriteriji za dozvoljeno smanjenje baznog broja su:

- smanjenje ne smije biti veće od 50% polazne vrijednosti,
- maksimalni pad do 5 mg KOH /g ulja i
- minimalna vrijednost: $TBN = 7 \times \text{postotni udio sumpora u gorivu}$.

Ukoliko nemamo sirovi uzorak ulja i ne znamo početnu vrijednost ovaj broj se uspoređuje s kiselinskim brojem i ukoliko su im vrijednosti približno iste ulje se mora zamijeniti. Nagli pad ovog broja može biti posljedica korištenja goriva loše kvalitete (sa velikim postotkom sumpora) [10].

3.3. Određivanje kiselinskog broja kolorimetrijskom metodom

Određivanje ukupnog kiselinskog broja (TAN) obavlja se analizom uzorka ulja od 10 g koje je potrebno odvagati u Erlenmayerovoj tikvici od 250 ml. 50 ml etanola se stavi u drugu Erlenmayerovu tikvicu u koju se doda indikator fenolftalein (2 kapi). Zatim se alkohol neutralizira s 0,5 M otopinom kalij hidroksida (KOH). Neutralizirani alkohol se zatim doda u ulje mase 10 g. Smjesa uzorka se potom miješa da bi se osigurala potpuna ekstrakcija kiseline u alkoholu, a zatim dodajemo 2 kapi fenolftalein, naposljetku se titrira s otopinom 0,5 N KOH. Metoda se teško izvodi za određivanje kiselinskog broja kod rabljenog ulja zbog teškog raspoznavanja promjene boja u ulju zbog velikog udjela čađe. Nakon provedene standardne metode kiselinski broj slijedi iz [11]:

$$TAN = \frac{M \cdot N(V_1 - V_2)}{W}, \quad \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right] \quad (3.2)$$

Gdje je: TAN - ukupni kiselinski broj,

M - molarna masa $M(\text{KOH}) = 56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$,

V_1 - volumen KOH otopine potrebne za titraciju uzorka, mL,

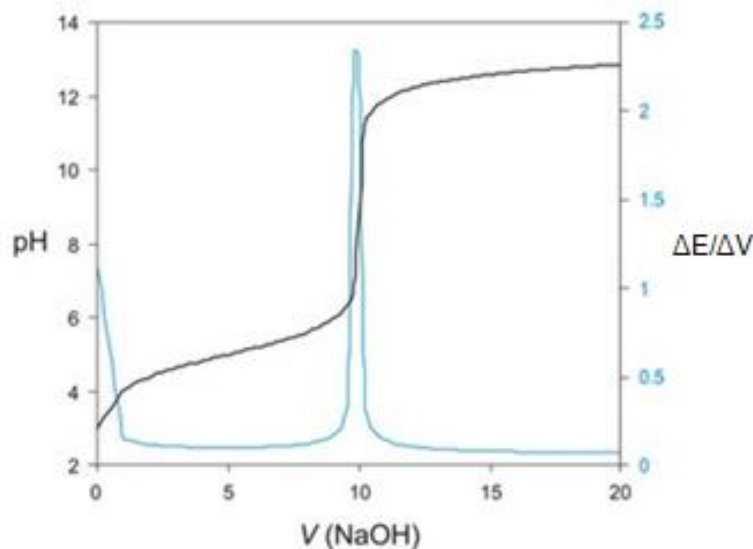
V_2 - volumen KOH otopine potrebne za titraciju etanola, određen
prilikom slijepe probe, mL,

c - koncentracija standardizirane otopine KOH, $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$,

W - masa uzorka, g.

3.4. Određivanja kiselnog broja potencimetrijskom titracijom

Potencimetrijska titracija je primijenjena instrumentalna tehnika za određivanje završne točke titracije kod volumetrijskih metoda kvantitativne kemijske analize. Ovaj postupak mjerenja može se koristiti za određivanje relativnih promjena koje se zbivaju u ulju tijekom njihove ekspoatacije. Temeljni princip potencimetrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu skokovita (nagla) promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije. Indikatorske elektrode su takve elektrode kod kojih postoji logaritamska ovisnost elektrodnog potencijala o koncentraciji vrste koja se određuje. Instrumentalno određivanje završne točke ima niz prednosti u odnosu na korištenje indikatora. Vizualno određivanje završne točke opterećeno je subjektivnim faktorima, a ne može se koristiti u mutnim i obojenim otopinama [12]. Potencimetrijske metode određivanja završne točke mogu se primijeniti, ne samo za kiselobazne titracije već i kod taložnih, redoks i drugih titracija. Titracijska krivulja ima karakterističan sigmoidalni oblik. Dio krivulje s maksimalnom promjenom potencijala je ekvivalentna točka titracije. Točku ekvivalencije možemo točnije odrediti iz diferencijalne krivulje $\Delta E/\Delta V$ gdje maksimum krivulje određuje točku ekvivalencije [13].



Slika 3.2. Primjer potenciometrijske titracije

3.5. Određivanje degradacije mazivih ulja primjenom infracrvene spektroskopije

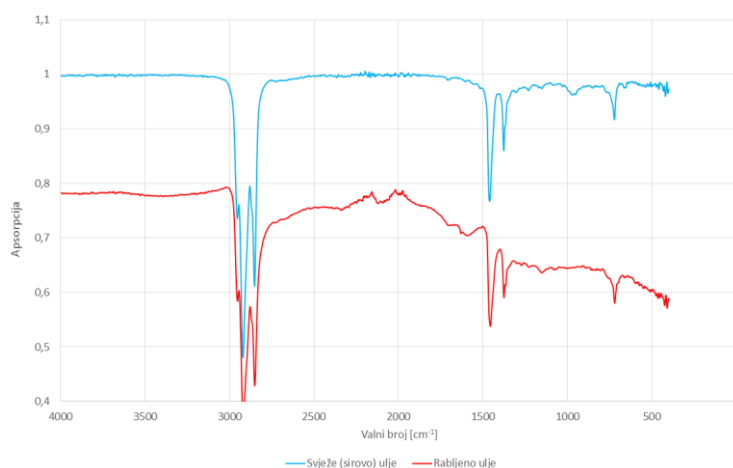
Svojstva mazivih ulja obično se određuju primjenom normiranih ispitnih metoda kao što su ASTM, ISO i druge. Međutim, te su analize često dugotrajne i zahtijevaju veće količine uzorka za analizu. Alternativa ovim postupcima su tehnike infracrvene spektroskopije. IR analiza je izuzetno brza tehnika, jednostavno se može automatizirati, a za analizu je potrebno svega nekoliko mL uzorka što je čini izuzetno pogodnom metodom za proučavanje produkata degradacije i ispitivanje svojstava mazivih ulja u upotrebi [14].

Infracrvena spektroskopija radi na principu da mjeri apsorpciju tj. transmisiju infracrvenog zračenja kroz uzorak motornog ulja, na temelju toga se određuje struktura molekula odnosno molekularni sastav promatranih produkata degradacije. Infracrveno zračenje emitira molekule zahvaljujući svojim vlastitim vibracijama. Apsorbiranjem infracrvenog zračenja molekulske vibracije se pobuđuju, te molekule počinju jače vibrirati. Svaka molekula ima vlastite karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoći veza i masi dijelova vibrirajućih molekula. To svojstvo daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se skupina molekula sastoji. Kako svaka molekula ima različiti infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji različitih parametara koji se javljaju kod starenja ulja [15].

FTIR spektroskopija je metoda kojom se infracrveni spektar dobiva tako da se prvo prikupi interferogram (fotografski zapis uzoraka smetnji, npr. produkti izgaranja) signala uzorka

koristeći interferometar (optički instrument kojim se mogu uvidjeti razlike između valnih duljina referentnog vala i eksperimentalnog), a zatim provede Fourierova transformacija interferograma kako bi se dobio spektar. FTIR spektrometar sakuplja i digitalizira interferogram, provodi FT funkciju i prikazuje konačan spektar.

Infracrvena spektroskopija je potvrđena kao korisna alternativa uobičajenim analitičkim metodama. Prednost je što omogućuju pouzdano, brzo i istovremeno određivanje važnih svojstava ulja korištenjem manje od 1 mL uzorka. Pri tome je pogreška razvijenih modela usporediva s pogreškom normiranih metoda, to nam govori da će se ta metoda sve više koristiti i kod predviđanja svojstava mazivih ulja [14].



Slika 3.3. Infracrveni transmisijски spektri uzoraka rabljenih ulja

Prednosti FTIR metode:

- FTIR daje optimalan spektar,
- odjednom se snima cijeli spektar i na taj način se obuhvaća veliki broj valnih duljina, ima visoku rezoluciju koja se može lako mijenjati u skladu s osobinama uzorka.

Nedostaci FTIR metode:

- ne može se detektirati atome ili monoatomske ione,
- ne može detektirati molekule koje se sastoje iz dva identična atoma, npr. N₂ ili O₂,
- vodene otopine je teško analizirati (voda je jaki IR apsorber),
- kompleksne mješavine rezultiraju kompliciranim i kompleksnim spektrima koje je teško interpretirati.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada obrađeni su uzorci sa 3 odabrana postupka određivanja degradacije motornog ulja, a to su:

- mjerenje viskoznosti pomoću Höpplerovog viskozimetra,
- kolorimetrijska metoda mjerenja kiselinskog broja i
- primjena infracrvene spektroskopije i multivarijantne analize za određivanje svojstava rabljenih mazivih ulja.

Uzorci ulja su dobiveni u ovlaštenom autoservisu, te su 2 uzorka pripremljena dodatkom 10 % masenog udjela motornog benzina (Eurosuper 95) i dizelskog goriva (Eurodizel) u motorno ulje.

Tablica 4.1. Rabljeni uzorci ulja koji su korišteni u analizi

| Uzorak | Opis uzorka ulja |
|--------|--|
| Ulje 1 | Elf Evolution 5W-40, Renault Clio, 1.5 dCi, 30000 km |
| Ulje 2 | Castrol Edge 5W-30, VW Passat, 2.0 TDI, 15000 km |
| Ulje 3 | Repsol 5W-30, Škoda Octavia, 2.0 TDI, 15000 km |
| Ulje 4 | Elf Evolution 5W-30, Renault Laguna, 1.9 dCi, 40000 km |
| Ulje 5 | INA UltraSint 5W-30, 10% dizelskog goriva |
| Ulje 6 | INA UltraSint 5W-30, 10% motornog benzina |

Od svih uzoraka rabljenog ulja imamo i uzorke svježeg (sirovog) ulja. Sirovi uzorci se koriste kako bi smo ih mogli usporediti međusobno ali i sa rabljenim uljem, te naposljetku donijeti zaključke.



Slika 4.1. Uzorci ulja

4.1. Određivanje viskoznosti

4.1.1. Oprema potrebna za određivanje dinamičke viskoznosti

4.1.1.1. Viskozimetar

Za mjerenje dinamičke viskoznosti korišten je Höpplerov viskozimetar tvrtke Haake. Za održavanje stalne mjerne temperature korištena je termostatirajuća kupka Eco silver E4S tvrtke Lauda gdje je kao sredstvo za održavanje temperature korištena vodovodna voda čija je temperatura tijekom mjerenja konstantno provjeravana s neovisnim termoparom. Temperatura se ne smije mijenjati po dužini kupke više od 0,01 °C. Radi održavanja jednolike temperature u svim područjima kupke korištena je magnetska miješalica. Kako bi postupak bio u potpunosti proveden prema normi za mjerenje vremena upotrijebljena je štoperica čija je preciznost $\pm 0,2$ s i ima točnost od najmanje 0,05 % kada je testirana preko intervala od 15 min.



Slika 4.2. Höpplerov viskozimetar

4.2.2.1. Uređaj za mjerenje gustoće ulja

Gustoća se definira kao masa uzorka u jedinici volumena kod određene temperature, a izražava se u g/cm^3 ili kg/m^3 . Za mjerenje gustoće pojedinih uzoraka ulja korišten je uređaj s oscilirajućom U-cijevi pod nazivom: Density Meter DMA 35 koji prikazuje temperaturu te gustoću ulja u g/cm^3 .



Slika 4.3. Uređaj za mjerenje gustoće ulja

4.1.2. Kalibracija kuglice broj 2

Potrebno je izvršiti kalibraciju kuglice broj 2, konstanta nakon kalibracije kuglice broj 3 je poznata i ranije i prikazana u [16]. Kao referentno ulje koje smo koristili tijekom kalibracije kuglice broj dva bilo je INA Ultrastar FE 5W-30 gdje smo koristili dinamičku viskoznost koja je određena u akreditiranom laboratoriju.

| Kuglica | Broj 2 | | |
|---|-------------------------|----------|----------|
| Referentno ulje | INA Ultra Star FE 5W-30 | | |
| Temperatura, °C | 20 °C | | |
| Broj mjerenja | 1 | 2 | 3 |
| η (viskoznost, mPas) | 158,2644 | 158,2644 | 158,2644 |
| t (vrijeme, s) | 122,58 | 122,71 | 122,78 |
| ρ_1 (gust.kuglice, g/cm ³) | 2,219 | 2,219 | 2,219 |
| ρ_2 (gust.uzorka, g/cm ³) | 0,8518 | 0,8518 | 0,8518 |
| K (konstanta) | 0,9443 | 0,9433 | 0,9428 |
| Srednja vrijednost | 0,9435 | | |
| Standardna devijacija | 0,0007 | | |

Konstanta kuglice 2 iznosi $K = 0,9435$.



Slika 4.4. Kalibracijsko ulje

4.1.3. Postupak određivanja viskoznosti

Viskoznost je mjerena na 6 uzoraka korištenog ulja i 6 uzoraka istog sirovog ulja te je provedena na Höpplerov-om viskozimetaru tvrtke Haake. Höpplerov viskozimetar po EN ISO 12058-1 koristi šest vrsta kuglica od čega su dvije od borosilikatnog stakla, dvije od Ni-željeza, jedna od Ni-željeza ili čelika i jedna od čelika. Korištena je kuglica pod rednim brojem 2 od borosilikatnog stakla jer je ona odgovarala potrebnim zahtjevima. Vrste i svojstva kuglica prikazane su u tablici Tablica 4.2.

Tablica 4.2. Vrste i svojstva kuglica Höppler-ovog viskozimetra [10]

| Broj kuglice | Materijal | Gustoća [g/cm ³] | Promjer [mm] | Masa [g] | Konstanta K [mPa·s·cm ³ /g·s] |
|--------------|----------------------|------------------------------|--------------|----------|--|
| 1 | Borosilikatno staklo | 2,217 | 15,813 | 4,5903 | 0,836 |
| 2 | Borosilikatno staklo | 2,219 | 15,599 | 4,4107 | 0,9435 |
| 3 | Ni-željezo | 8,138 | 15,604 | 16,1891 | 0,8288 |
| 4 | Ni-željezo | 8,130 | 15,198 | 14,9432 | 2,07265 |
| 5 | Ni-željezo ili čelik | 7,711 | 14,289 | 11,7792 | 4,58167 |
| 6 | Čelik | 7,689 | 11,110 | 5,5207 | 33,64176 |

Postupak je odrađen tako da je određena količina ispitivanog ulja dozirana u staklenu cijev s kuglicom koja se nalazi zatvorena u kućištu pod nagibom $10^\circ \pm 1^\circ$. Između staklene cijevi i kućišta se kao sredstvo za održavanje stalne temperature nalazi voda čija je temperatura kontrolirana termometrom mjerne podjele $0,1^\circ\text{C}$. Okretanjem kućišta za 180° oko poprečne osi kuglica svojim padanjem dolazi do prve oznake na cijevi gdje počinje odbrojavanje na štoperici. Mjerenje vremena padanja kuglice je prekinuto u trenutku kad je kuglica došla do druge oznake na cijevi. Zatim uz poznato vrijeme padanja kuglice, gustoću kuglice i gustoću uzorka pri mjernoj temperaturi dinamička viskoznost se izračunava prema (3.1).

Prije samog provođenja mjerenja bilo je potrebno očistiti i osušiti viskozimetar na način da se prvo očisti acetonom, pa zatim deterdžentom i naposljetku obrišu unutrašnje stjenke kako bi bila suha.



Slika 4.5. Kuglica u staklenoj cijevi viskozimetra

4.1.4. Rezultati mjerenja viskoznosti

Tablica 4.3. Izmjerena gustoća uzoraka pri trenutnoj temperaturi

| Uzorak | Tip ulja | Temperatura [°C] | ρ_t (gustoća uzorka, g/cm ³) |
|--------|-----------------------|---------------------|--|
| Ulje 1 | svježe | 24 | 0,849 |
| | rabljeno | 19,8 | 0,919 |
| Ulje 2 | svježe | 20 | 0,848 |
| | rabljeno | 20,1 | 0,857 |
| Ulje 3 | svježe | 19,8 | 0,847 |
| | rabljeno | 19 | 0,849 |
| Ulje 4 | svježe | 20 | 0,851 |
| | rabljeno | 18,2 | 0,872 |
| Ulje 5 | svježe | 20,5 | 0,851 |
| | 10 % dizelskog goriva | 18,8 | 0,848 |
| Ulje 6 | svježe | 20,5 | 0,851 |
| | 10 % motornog benzina | 19,8 | 0,838 |

Gustoća je temperaturno ovisna značajka, te se kod većine tekućina smanjuje s porastom temperature. Potrebno je sve gustoće svesti na 20 °C, a to se izračunava iz izraza [17].

$$\rho_t = \rho_m + (v_r - v_m) \cdot k_\rho, \quad [\text{g/cm}^3]$$

Gdje je: ρ_t - gustoća kod temperature od 20 °C, g/cm³

ρ_m - gustoća mjerenog uzorka ulja, g/cm³,

v_m - temperatura mjerenog uzorka ulja, °C,

v_r - temperatura od 20 °C,

k_ρ - korekcijski faktor ($k_\rho = 0,00066$).

Tablica 4.4. Izračunata gustoća uzoraka ulja pri 20 °C

| Uzorak | Tip ulja | v_m , °C | ρ_m , g/cm ³ | ρ_t , g/cm ³ |
|--------|-----------------------|------------|------------------------------|------------------------------|
| Ulje 1 | svježe | 24 | 0,849 | 0,84636 |
| | rabljeno | 19,8 | 0,919 | 0,919132 |
| Ulje 2 | svježe | 20 | 0,848 | 0,848000 |
| | rabljeno | 20,1 | 0,857 | 0,847934 |
| Ulje 3 | svježe | 19,8 | 0,847 | 0,847132 |
| | rabljeno | 19 | 0,849 | 0,84966 |
| Ulje 4 | svježe | 20 | 0,851 | 0,851000 |
| | rabljeno | 18,2 | 0,872 | 0,873188 |
| Ulje 5 | svježe | 20,5 | 0,851 | 0,85067 |
| | 10 % dizelskog goriva | 18,8 | 0,848 | 0,848792 |
| Ulje 6 | svježe | 20,5 | 0,851 | 0,85067 |
| | 10 % motornog benzina | 19,8 | 0,838 | 0,838792 |

Opis vrste uzorka ulja prikazane su u tablici: Tablica 4.1.

Tablica 4.5. Vrijeme padanja kuglice

| Uzorak | Broj korištene kuglice | Tip ulja | Mjerenja 1 i 2, t (vrijeme, s) | Srednja vrijednost, t (vrijeme, s) |
|--------|------------------------|-------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Ulje 1 | 2 | svježe | 173,1 | 172,8 |
| | | svježe | 172,5 | |
| | 3 | rabljeno | 51,84 | 51,665 |
| | | rabljeno | 51,47 | |
| Ulje 2 | 2 | svježe | 123,52 | 124,36 |
| | | svježe | 125,2 | |
| | 3 | rabljeno | 18,76 | 18,655 |
| | | rabljeno | 18,55 | |
| Ulje 3 | 2 | svježe | 125,58 | 125,78 |
| | | svježe | 125,98 | |
| | 3 | rabljeno | 16,19 | 16,245 |
| | | rabljeno | 16,30 | |
| Ulje 4 | 2 | svježe | 145,37 | 144,79 |
| | | svježe | 144,21 | |
| | 3 | rabljeno | 28,55 | 28,545 |
| | | rabljeno | 28,54 | |
| Ulje 5 | 2 | svježe | 122,37 | 123,19 |
| | | svježe | 124,01 | |
| | 2 | 10 % dizel | 77,27 | 76,2 |
| | | 10 % dizel | 75,13 | |
| Ulje 6 | 2 | svježe | 122,37 | 123,19 |
| | | svježe | 124,01 | |
| | 2 | 10 % benzin | 65,34 | 64,285 |
| | | 10 % benzin | 63,23 | |

Vrijednosti ostalih veličina potrebnih za izračunavanje dinamičke viskoznosti iznose:

- konstanta kuglice 2: $K = 0,9435 \frac{\text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{s}}$,
- gustoća kuglice 2: $\rho_k = 2,219 \text{ g/cm}^3$,
- konstanta kuglice 3: $K = 0,8288 \frac{\text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{s}}$,
- gustoća kuglice 3: $\rho_k = 8,138 \text{ g/cm}^3$.

Na temelju jednadžbe (3.1) izračunava se dinamička viskoznost.

Primjer_ulje 1_svježe:

$$\eta = K \cdot (\rho_k - \rho_t) \cdot t = 0,9435 \times (2,219 - 0,84636) \times 172,8 = 22,4549 \text{ mPas}.$$

Tablica 4.6. Dinamičke viskoznosti

| Uzorak | Broj korištene kuglice | Tip ulja | ρ_t , g/cm ³ | Srednja vrijednost, t (vrijeme, s) | η (dinamička viskoznost, mPas) |
|--------|------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Ulje 1 | 2 | svježe | 0,84636 | 172,8 | 223,791 |
| | 3 | rabljeno | 0,919132 | 51,665 | 309,112 |
| Ulje 2 | 2 | svježe | 0,848000 | 124,36 | 160,864 |
| | 3 | rabljeno | 0,847934 | 18,655 | 112,714 |
| Ulje 3 | 2 | svježe | 0,847132 | 125,78 | 162,804 |
| | 3 | rabljeno | 0,84966 | 16,245 | 98,129 |
| Ulje 4 | 2 | svježe | 0,851000 | 144,79 | 186,882 |
| | 3 | rabljeno | 0,873188 | 28,545 | 171,872 |
| Ulje 5 | 2 | svježe | 0,85067 | 123,19 | 159,041 |
| | 2 | 10 % dizelskog goriva | 0,848792 | 76,2 | 98,511 |
| Ulje 6 | 2 | svježe | 0,85067 | 123,19 | 159,041 |
| | 2 | 10 % motornog benzina | 0,838792 | 64,285 | 83,7136 |

4.1.5. Zaključak na temelju rezultata viskoznosti

Na temelju prikazanih rezultata u tablici Tablica 4.6. možemo vidjeti da nam se dinamička viskoznost na nekim uzorcima ulja smanjila, dok se na nekim uzorcima povećala. Uzorci na kojima se vidi da se dinamička viskoznost povećala bili su izloženi eksploataciji sa visokim udjelom čađe i uvjetima povećanih stvaranja smolastih produkata.

Prodor dizelskog goriva/motornog benzina imao je drugačiji utjecaj na viskoznost ulja, u tim slučajevima ona se smanjila, što se dovodi u vezu s činjenicom da dodana goriva (10% masenog udjela) imaju manju viskoznost pa je i realno za očekivati da će smjesa imati nižu viskoznost.

Tijekom stvarne eksploatacije ulja u motoru dolazi do većeg ili manjeg prodora benzina/dizelskog goriva u ulje, tako da, ako nema drugih utjecajnih faktora na to ulje, viskoznost bi se smanjila, no kako na degradaciju ulja u motoru utječe znatno više parametara, ovisno o motoru, vremenu i uvjetima eksploatacije viskoznost ulja poprima različite vrijednosti, te u nekim slučajevima ulje postane više odnosno manje viskozno od sirovog ulja.

4.2. Određivanje kiselinskog broja kolorimetrijskom metodom

Usporedbom kiselinskog i baznog broja možemo veoma dobro odrediti stupanj degradacije motornog ulja. Pošto imamo sirovi uzorak ulja i specifikacije proizvođača znamo početnu vrijednost baznog broja te ga možemo usporediti sa kiselinskim brojem i ukoliko su im vrijednosti približno iste ulje se mora zamijeniti.

4.2.1. Oprema potrebna za mjerenje kiselinskog i baznog broja

Prilikom izvedbe ovog pokusa korištene su Erlenmayerove tikvice od 250 ml (za svaki uzorak posebna tikvica). Korištena je i odmjerna tikvica volumena 50 mL u koju se stavlja etanol.

Analitička vaga (Mettler toledo) služila nam je za precizno mjerenje mase uzorka, a polagano doziranje motornog ulja u Erlenmayerove tikvicu koristile su nam pipete od 5 mL. Titracija uzorka otopinom KOH provedena je pomoću birete od 50 mL.



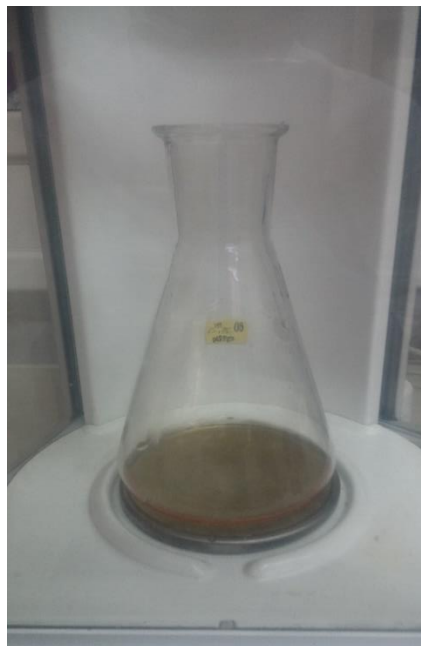
Slika 4.6. Uzorak ulja 1 i pipeta



Slika 4.7. Mjerenje mase KOH pomoću analitičke vage

4.2.2. Postupak određivanja kiselinskog broja

Kiselinski broj (TAN) odredit ćemo analizom 10 g uzorka ulja, koje je potrebno odvagati u Erlenmayerovoj tikvici i izvagati na analitičkoj vagi.



Slika 4.9. Uzorak od 10 g ulja u Erlenmayerovoj tikvici

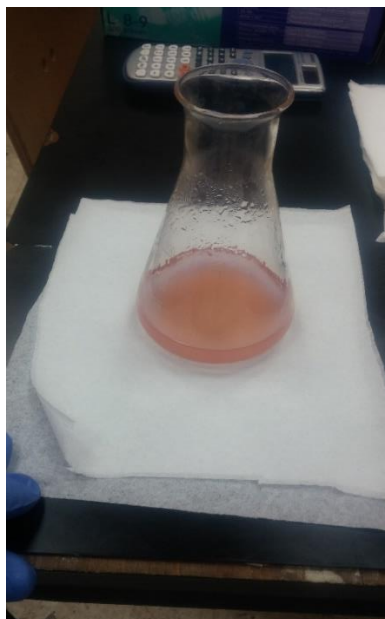
Etanol volumena 50 mL stavimo u drugu Erlenmayerovu tikvicu u koju se doda indikator fenolftalein (2 kapi). Zatim se alkohol neutralizira s 0,5 N otopinom kalij hidroksida (KOH).



Slika 4.8. Neutralizacija etanola s otopinom KOH

Neutralizirani alkohol se zatim doda u ulje mase 10 g. Smjesa uzorka se potom miješa da bi se osigurala potpuna ekstrakcija kiseline u alkoholu, naposljetku se titrira (volumetrijski

postupak kojim se posredno određuje količina neke otopljene tvari mjerenjem obujma dodanoga reagensa) s otopinom 0,5 N KOH. Po završetku titracije smjesa ulja i alkohola u tikvici poprima ružičasto obojenje te odredimo utrošak otopine KOH. Svaki uzorak titrirali smo dva puta kako bi smo dobili precizniji rezultat svođenjem dva pojedinačna rezultata na srednju vrijednost. Također je bilo potrebno napraviti nultu probu.



Slika 4.10. Pojava ružičastog obojenja

4.2.2.1. Nulta (slijepa) proba titracije

Slijepa proba provodi se istim postupkom kao i titracija uzorka, samo u ovom slučaju bez dodataka ulja. Provodi se kako bi smo odredili volumenski utrošak otopine KOH potrebne za titraciju etanola. Prilikom izračuna ukupnog kiselinskog broja potrebno je oduzeti utrošak kod titracije slijepe probe (etanola) od ukupnog volumena otopine koji odredimo nakon titracije uzorka (ulje + etanol).



Slika 4.11. Nulta proba titracije etanola

4.2.2.2. Standardizacija otopine KOH

Prije provođenja određivanja TAN, otopinu KOH je bilo potrebno standardizirati 0,5 M otopinom kloridne kiseline (HCl). Prilikom standardizacije KOH provedena su 3 mjerenja utroška otopine KOH za neutralizaciju otopine HCl.

Postupak određivanja utroška HCl prilikom standardizacije KOH:

Ulije se 20 mL 0,5 M HCl u Erlenmayerovu tikvicu u koju se doda 2 kapi fenoftaleina, te titrira s 0,5 M KOH u etanolu do pojave ružičastog obojenja. Na temelju utrošenog volumena otopine KOH i poznate koncentracije i volumena otopine HCl, određuje se stvarna koncentracija otopine KOH.

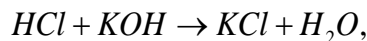
Tablica 4.7. Srednja vrijednost utroška HCl

| Broj mjerenja | V, (volumen HCl, mL) | V, (srednji volumen HCl, mL) |
|---------------|----------------------|------------------------------|
| 1 | 19,2 | 19,033 |
| 2 | 18,9 | |
| 3 | 19 | |

Izračun koncentracije otopine KOH:

$$n(\text{HCl}) = c \cdot V = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,002 \text{ L} = 0,01 \text{ mol},$$

kako je:



slijedi:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol},$$

$$c(\text{KOH}) = \frac{n}{V} = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,019033 \text{ L}} = 0,5254 \frac{\text{mol}}{\text{L}}.$$

Na temelju dobivenih rezultata izračunava se faktor otopine, a slijedi iz:

$$f = \frac{\text{prava koncentracija } c(\text{KOH})}{\text{nazivna koncentracija } c(\text{KOH})} = \frac{0,5254 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,0508.$$

Faktor otopine je broj s kojim moramo pomnožiti nazivnu koncentraciju otopine da bismo dobili pravu koncentraciju otopine.

4.2.3. Rezultati mjerenja kiselinskog broja

Nakon provedbe opisane metode kiselinski broj slijedi iz jednadžbe (3.2).

Primjer_ulje 1_svježe:

$$TAN = \frac{M \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{W} = \frac{56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,5254 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot (0,375 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ L})}{10,0243 \text{ g}} = 0,808 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}.$$

Kod izračuna kiselinskog broja korištene su srednje vrijednosti mase uzorka i volumena otopine kako bi smo dobili točniji rezultat sa što manjom greškom mjerenja.

Tablica 4.8. Vrijednost kiselinskog broja u različitim uzorcima

| Uzorak ulja | Tip ulja | Masa, g | Volumen otopine, mL | $TAN, \frac{\text{mg KOH}}{g}$ | $\overline{TAN}, \frac{\text{mg KOH}}{g}$ |
|-------------|-----------------------|---------|---------------------|--------------------------------|---|
| Ulje 1 | svježe | 10,0023 | 0,4 | 0,882 | 0,8075 |
| | | 10,0462 | 0,35 | 0,733 | |
| | rabljeno | 10,0202 | 1,7 | 4,706 | 4,7045 |
| | | 10,0270 | 1,7 | 4,703 | |
| Ulje 2 | svježe | 10,0184 | 0,35 | 0,736 | 0,8095 |
| | | 10,0135 | 0,4 | 0,883 | |
| | rabljeno | 10,0132 | 1,8 | 5,004 | 4,711 |
| | | 10,0080 | 1,6 | 4,418 | |
| Ulje 3 | svježe | 10,0398 | 0,35 | 0,325 | 0,4565 |
| | | 10,0212 | 0,30 | 0,588 | |
| | rabljeno | 10,0048 | 1,1 | 2,946 | 3,3795 |
| | | 10,0491 | 1,4 | 3,813 | |
| Ulje 4 | svježe | 10,0342 | 0,25 | 0,441 | 0,441 |
| | | 10,0231 | 0,25 | 0,441 | |
| | rabljeno | 10,0621 | 0,4 | 0,879 | 1,0265 |
| | | 10,0431 | 0,5 | 1,174 | |
| Ulje 5 | svježe | 10,0094 | 0,50 | 1,178 | 1,1025 |
| | | 10,0479 | 0,45 | 1,027 | |
| | 10 % dizelskog goriva | 10,0283 | 0,45 | 1,029 | 1,0735 |
| | | 10,0118 | 0,50 | 1,118 | |
| Ulje 6 | svježe | 10,0094 | 0,5 | 1,178 | 1,1025 |
| | | 10,0479 | 0,45 | 1,027 | |
| | 10 % motornog benzina | 5,0481 | 0,3 | 0,584 | 1,0260 |
| | | 5,0201 | 0,6 | 1,468 | |

4.2.4. Analiza rezultata

Iz rezultata vidimo da se kiselinski broj povećao u uvjetima eksploatacije. Ovim pokusom sva ulja koja su korištena u automobilu povećao im se kiselinski broj. Za uzorke ulja s dodatkom 10 % motornog benzina i 10 % dizelskog goriva vidimo da se kiselinski broj nije značajno promijenio

Ovim možemo zaključiti da nam prodor goriva u ulje ne utječe znatno na kiselinski broj rabljenog ulja, već na to utječu drugi parametri.

Rezultate kiselinskog broja možemo usporediti sa baznim brojevima koji su određeni u specifikacijama od proizvođača. Ukoliko su vrijednosti kiselinskog i baznog broja približno iste ulje se mora zamijeniti. Uobičajena vrijednost baznog broja (TBN) kod svježih ulja iznosi 6 (mgKOH)/g. Maksimalna izračunata vrijednost kiselinskog broja u ovom pokusu postigla je vrijednost od 4,708 (mgKOH)/g kod uzorka ulja 2, te vidimo da se dosta približila vrijednosti od 6 (mgKOH)/g, pa možemo konstatirati da je bila potrebna zamjena motornog ulja u automobilu. Kod ostalih uzoraka kiselinski broj je manji, različita vozila i ulja u različitim uvjetima eksploatacije imaju različito vrijeme povišenja kiselinskog broja.

4.3. Određivanje degradacije mazivih ulja pomoću FTIR-a

FTIR radi na principu propuštanja infracrvenog zračenja kroz uzorak motornog ulja, intenzitet upadnog zračenja se smanjuje, što znači da molekule iz uzorka apsorbiraju jedan dio zračenja. Analizom izlaznog, oslabljenog zračenja po frekvencijama, uočava se slabljenje koje je posebno izraženo u određenim frekvencijskim područjima. Za različite molekularne veze frekvencijska područja su različita te iz tih apsorpcijskih vrpca zaključujemo o kojim se spojevima radi [14].

4.3.1. Oprema potrebna za mjerenje

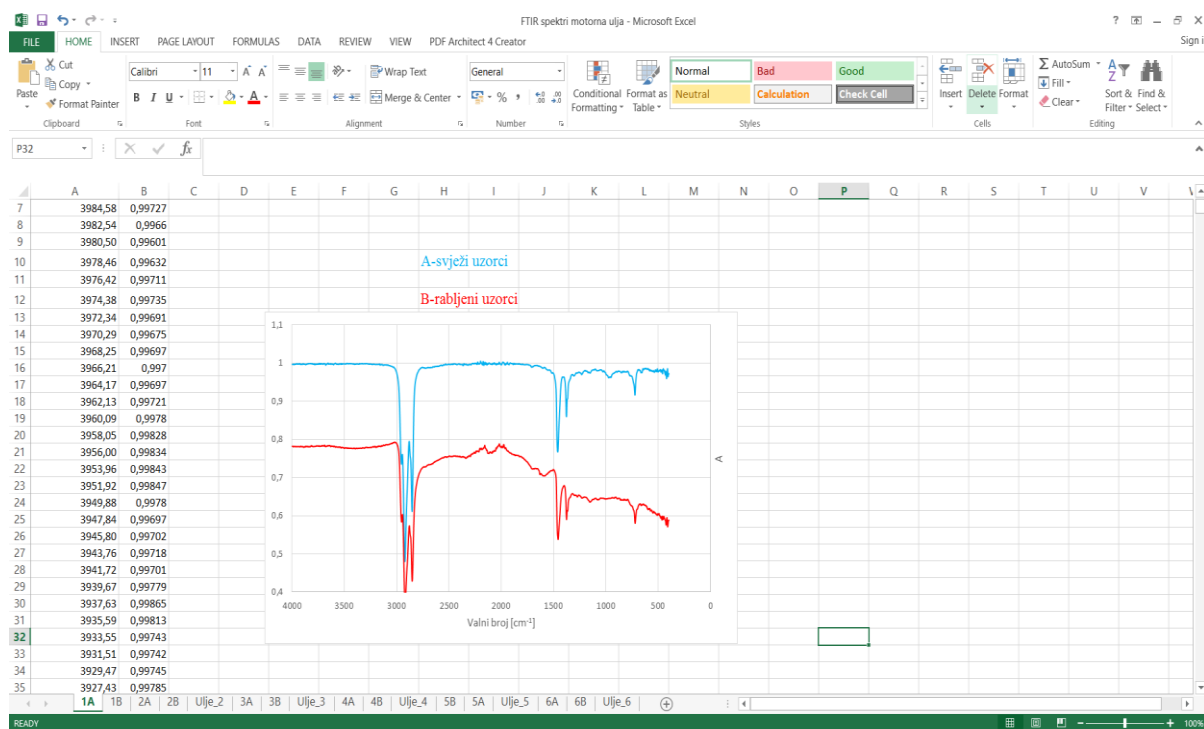
Infracrveni spektri uzoraka svježeg i rabljenog ulja snimljeni su pomoću infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom proizvođača Bruker, model Alpha. Spektralni opseg instrumenta je 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} uz razlučivanje od 4 cm^{-1} . Spektri su rezultat uprosječivanja 10 snimaka. Spektar svakog uzorka snimljen je dva puta kako bi se utvrdila reproducibilnost mjerenja. Sva mjerenja vršena su primjenom tehnike potpuno prigušenje refleksije (ATR) s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Očitavanje dijagrama i spremanje brojčanih veličina koje su generirane kao ovisnosti valne duljine i apsorpcije odrađena je pomoću računala upotrebom softvera verzije OPUS 7.0.



Slika 4.12. Infracrveni spektrometar

4.3.2. Postupak provedbe analize ulja

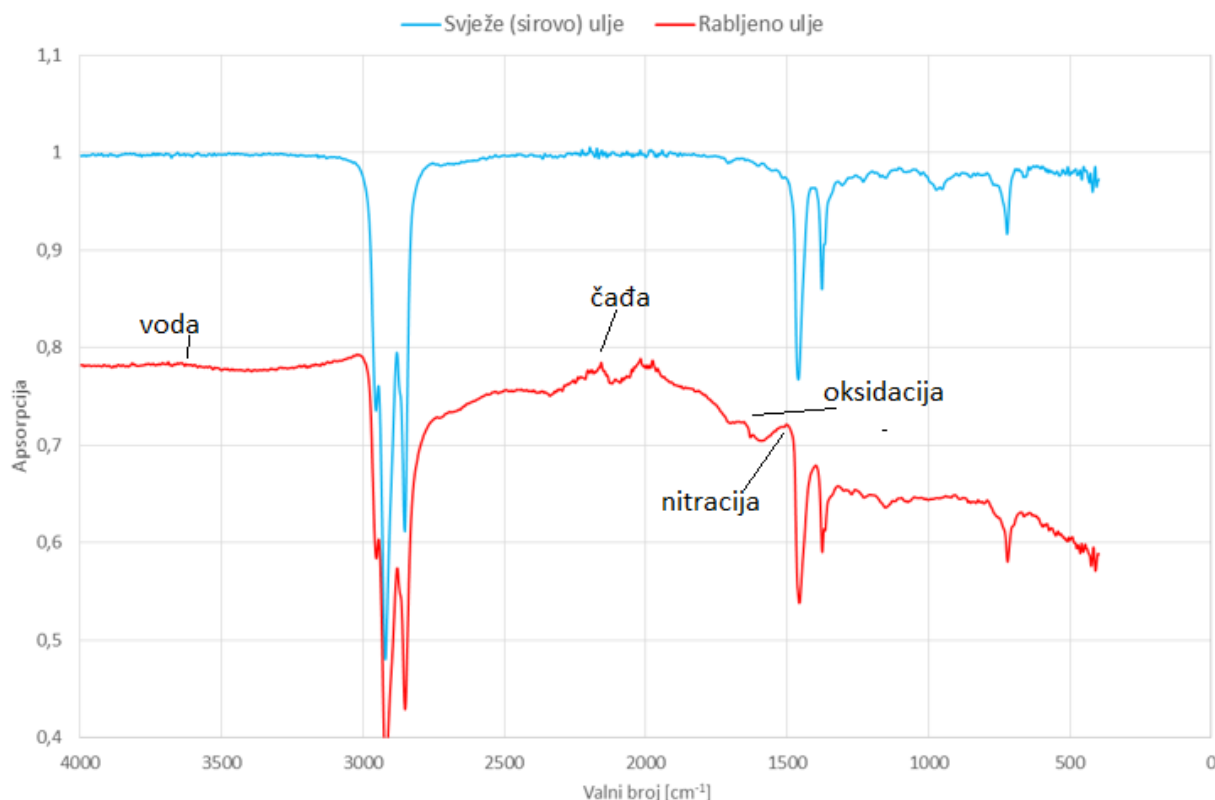
Postupak provedbe mjerenja je veoma jednostavan. Na dijamant kao jednorefleksijski element stavi se kap ulja te se pokrene snimanje. Izvrši se snimanje 10 spektara, a za snimanje svakoga od njih otprilike je potrebno oko 30 s. Nakon uprosječivanja 10 snimaka na zaslonu nam se iscrta dijagram na kojem x-os predstavlja valni broj, a y-os apsorpciju. Određenom funkcijom u programu mogu se vidjeti brojčane vrijednosti ovisnosti valnog broja i apsorpcije. Te brojčane vrijednosti kopirane su i generirani su dijagrami u programu Microsoft Excel koji je sastavni dio programskog paketa Microsoft Office.



Slika 4.13. Prikaz generiranih dijagrama u MS Excel-u

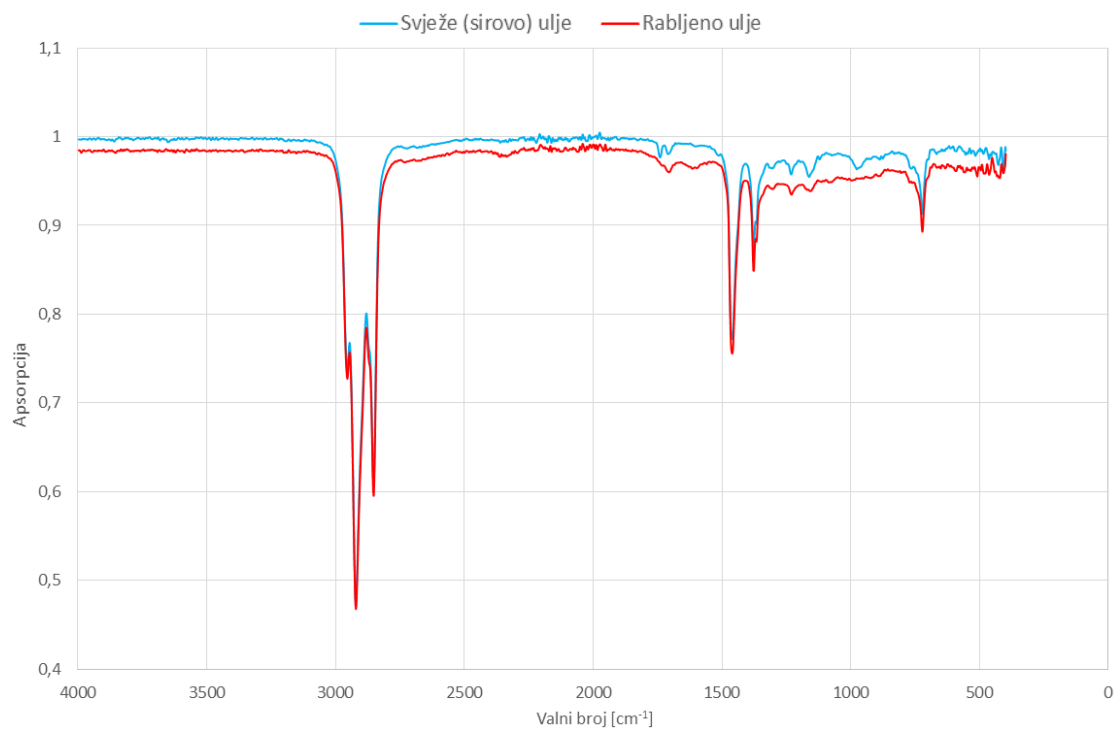
4.3.3. Rezultati provedene analize

U dijagramima su prikazani spektri IR spektroskopije, koji pokazuje ovisnost apsorpcije o valnoj duljini, odnosno valnom broju (recipročna vrijednost valne duljine, $1/\lambda$). Pozicije apsorpcijskih vrpca ukazuju na različite spojeve (produkte degradacije) koje zatim možemo analizirati.



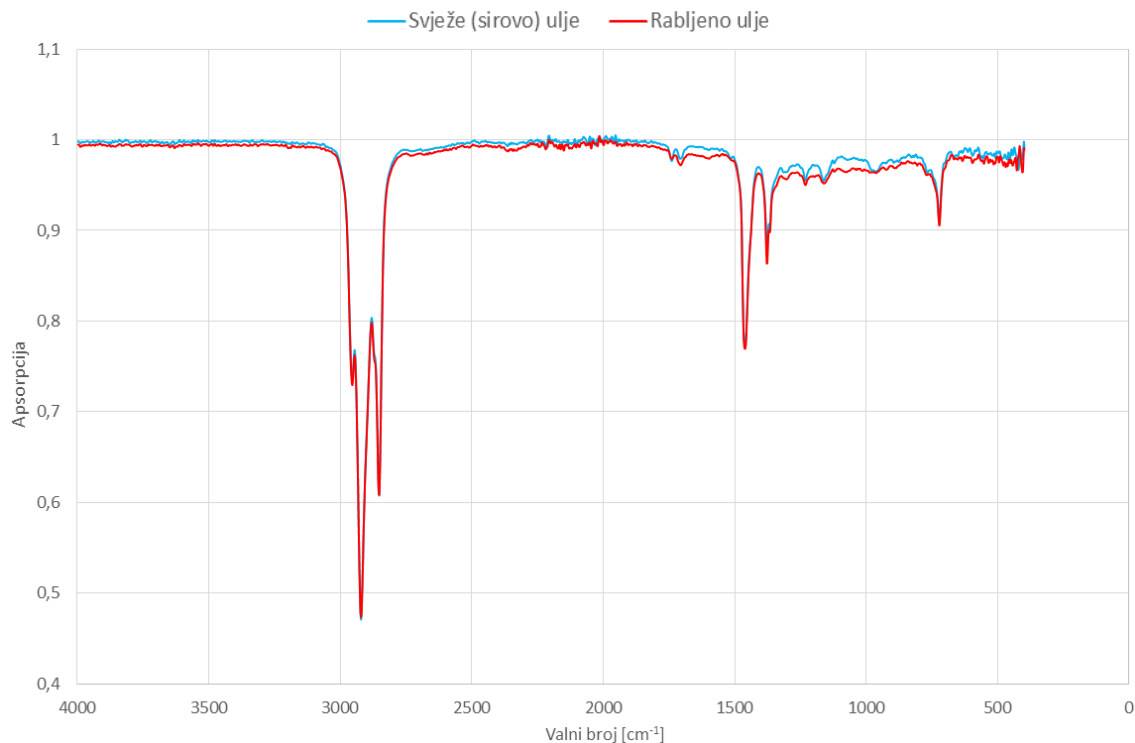
Slika 4.14. Valni spektar za ulje 1 (Elf 5W-40, Renault Clio, 1.5 dCi, 30000 km)

Spektar uzorka ulja 1 koji možemo vidjeti na slici Slika 4.14. uvelike se razlikuje u apsorpciji u odnosu na ostale dijagrame ispitivanih ulja. Izgled spektra najvjerojatnije je posljedica velike količine ugljika tj. čađe u uzorku. U području od 2800 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} vidi se dosta veliki porast vodika vezanog na hidroksidne spojeve - prvenstveno karboksilne kiseline. Kao što nam je pokazao, pokus viskoznosti i kiselinski broj lako možemo na temelju tih rezultata i rezultata na FTIR-u zaključiti da je kod ovog uzorka došlo do najveće degradiranosti motornog ulja. Mjerenjem gustoće rabljenog ulja gustoća ovog uzorka znatno je porasla u odnosu na svježe ulje. Kod ostalih uzoraka ulja možemo vidjeti isto neke promjene u spektrima, ali linije se više poklapaju zbog manjeg udjela čađe u motornom ulju. Na ostalim dijagramima možemo primijetiti slične promjene na istim valnim duljinama na samoj liniji koja predstavlja rabljeno ulje, samo što su u ovom slučaju linije dosta razmaknute po y-osi kao što je i prethodno napomenuto zbog iznimno visokog udjela čađe u samom motornom ulju. Trebalo bi provjeriti stanje motora jer prema dobivenim rezultatima moguće je konstatirati da je možda došlo do trajnog oštećenja i dotrajalosti samih dijelova unutar motora.



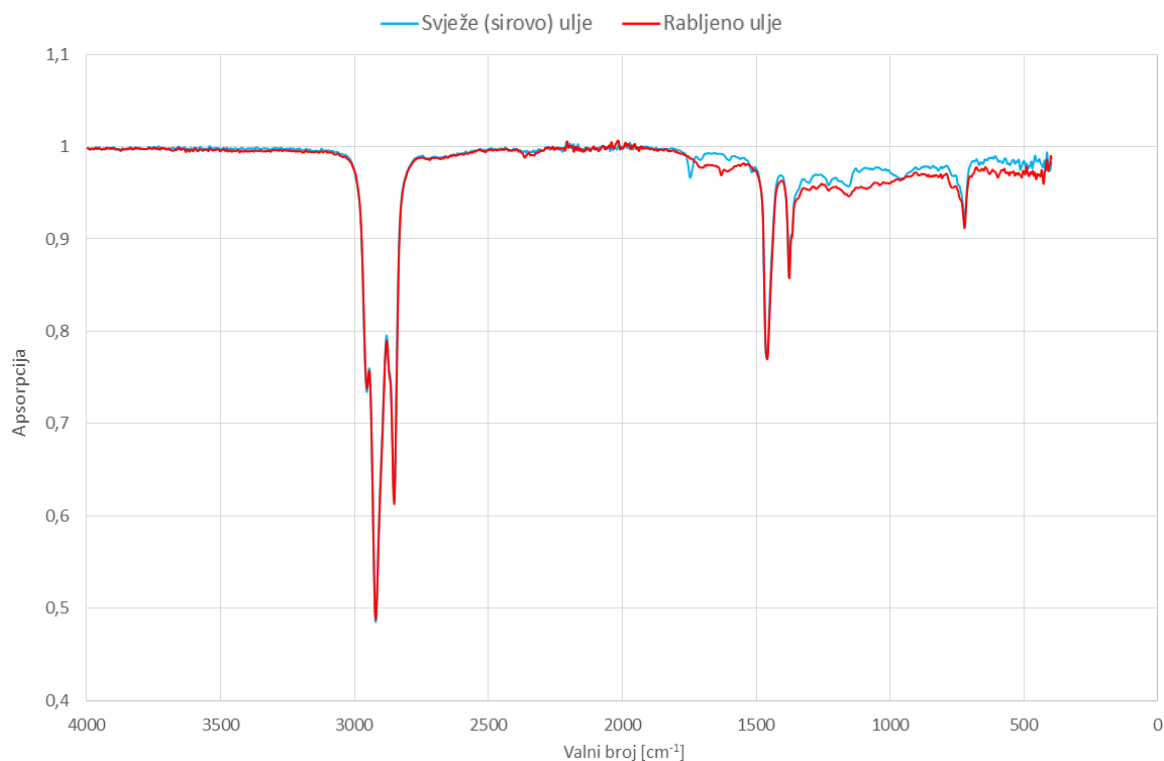
Slika 4.15. Valni spektar za ulje 2 (Castrol Edge 5W-30, VW Passat, 2.0 TDI, 15000 km)

Na slici Slika 4.15. prikazani su valni spektri za uzorak ulja 2.



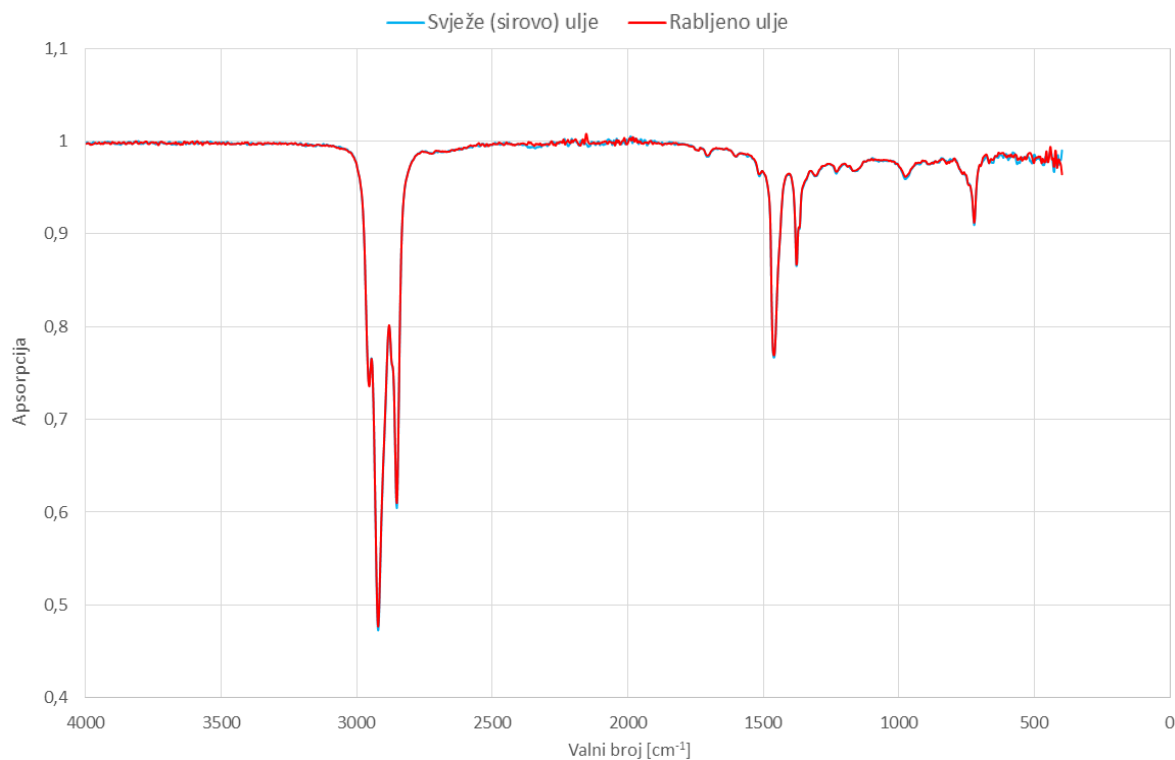
Slika 4.16. Valni spektar za ulje 3 (Repsol 5W-30, Škoda Octavia, 2.0 TDI, 15000 km)

Na slici Slika 4.16. prikazani su valni spektri za uzorak ulja 3.



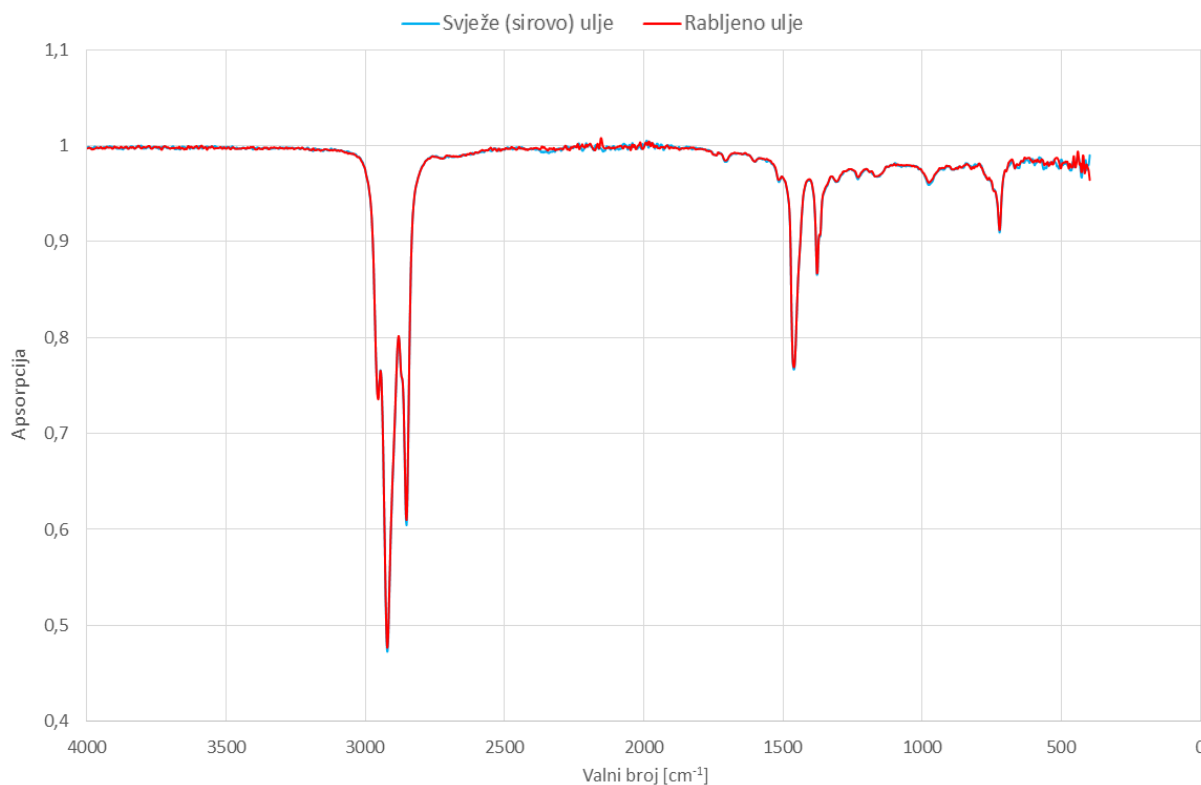
Slika 4.17. Valni spektar za ulje 4 (Elf 5W-30, Renault Laguna, 1.9 dCi, 40000 km)

Na slici Slika 4.17. prikazani su nam valni spektri za uzorak ulja 4.



Slika 4.18. Valni spektar za ulje 5 (INA UltraSint 5W-30, 10% dizela)

Na slici Slika 4.18. prikazani su valni spektri za uzorak ulja 5.



Slika 4.19. Valni spektar za ulje 6 (INA UltraSint 5W-30, 10% benzina)

Na slici Slika 4.19. prikazani su valni spektri za uzorak ulja 6.

Na različitim valnim duljinama mogu se odrediti karakteristični udjeli pojedinih spojeva te povećanje istih kod rabljenih ulja [18]:

- područje 4000 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} : hidroksidni spojevi - najpoznatiji je natrijev hidroksid (NaOH) i kalijev hidroksid (KOH) - voda,
- područje 2800 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} : vodik vezan na hidroksidne spojeve - prvenstveno karboksilne kiseline,
- područje 2000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} : ugljični spojevi - čađa,
- područje 1000 cm^{-1} - 300 cm^{-1} : ugljik-kisik spojevi, uključuje ugljične te ester spojeve - nitracija.

5. ZAKLJUČAK

Kako su motorna ulja za podmazivanje kompleksne mješavine baznih ulja i aditiva, potrebno ih je analizirati kako bi se u svakom trenutku moglo zaključiti do kojeg stupnja je ulje degradiralo. Veoma je važno znati je li neko ulje staro, odnosno je li izgubilo svoja glavna svojstva koja mora zadovoljavati u uvjetima eksploatacije. U današnje vrijeme od značajnog je interesa prepoznavanje promjena u motornom ulju zbog ekonomskog, ali i ekološkog značaja, prvenstveno iz razloga što su otpadna ulja zbog svojih svojstava kategorizirana kao opasan otpad.

U današnje vrijeme stupanj degradiranosti motornog ulja u osobnim automobilima se gotovo nikada ne provjerava preventivno nekom od opisanih metoda, osim u iznimnim slučajevima kao što su vještačenja. Motorno ulje se u puno slučajeva mijenja prije isteka vremena njegovog vijeka trajanja, a mijenja se prvenstveno zbog sigurnosti i relativno niske cijene samog ulja. Ukoliko bismo povećali broj provjera degradiranosti ulja, ne bi bilo potrebno mijenjati ulje prvenstveno zbog sigurnosti, već bi se korišteno ulje iskoristilo maksimalno, što bi bilo dobro s ekonomske strane za vlasnika vozila, ali samim time imali bismo i manje otpadnog ulja i manje troškove uporabe.

U radu su opisani postupci kojima možemo utvrditi stupanj degradiranosti/starosti motornih ulja. Oni nam pokazuju da tijekom eksploatacije dolazi do značajnih promjena u svojstvima ulja. Metode nisu previše kompleksne te bi se mogle primjenjivati i izvan laboratorija, npr. u autoservisima gdje bi se urednom evidencijom parametara degradacije mogle dobiti veoma korisne informacije. Primjerice, moglo bi se utvrditi koji proizvođač ulja najviše odgovara pojedinom modelu motora te bi se time povećala efikasnost ulja prilikom eksploatacije sa što sporijom degradacijom.

LITERATURA

- [1] http://www.wearcheck.co.za/shared/Tech_Bulletin_52_lowres.pdf (pristup 02.02.2017.)
- [2] Đ. Šilić, V. Stojković, D. Mikulić; *Goriva i maziva*, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica 2012.
- [3] J. Verčon (ur.), *Maziva i podmazivanje*, JUGOMA -Savez jugoslavenskih društava za primjenu goriva i maziva, Zagreb, 1986.
- [4] https://www.fsb.unizg.hr/korozija/PROIZVODNI_POSTUPCI.pdf (pristup 20.02.2017.)
- [5] M. Kharsan, A. Furman, B. Mikšić, I. Rogan, Hlapljivi inhibitori korozije u mazivima, *Goriva i maziva*, 45(2), 2006, str. 73-89
- [6] M. Torbacke, Å. Kassman Rudolphi, E. Kassfeldt; *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*, John Wiley & Sons Ltd, Stockholm 2014.
- [7] M. Šavar, Z. Virag, I. Džijan, *Mehanika fluida - predavanja, skripta*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.
- [8] D. Ljubas, Podloge za predavanje i vježbe iz kolegija Gorivo i mazivo, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016.
- [9] International Organization for Standardization, EN ISO 12058-1, Determination of viscosity using a falling-ball viscometer, 2002.
- [10] <http://modricaoil.com/tehnicka-podrska/a-b-c-o-mazivima/> (pristup 6.2.2017)
- [11] A. G Isah,., Abdulkadir, M., Onifade, K. R., Musa, U., Garba, M. U., Bawa, A. A, Sani, Y.; *Regeneration of Used Engine Oil*, WCE, London, 2013.
- [12] ASTM D664; Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, An American National Standard, 2004.
- [13] E. Generalić, "Potenciometrijska titracija." KTF-Split, <http://glossary.periodni.com> (pristup 03.01.2017.)
- [14] Marinović, S., Jukić, A., Doležal, D., Špehar, B., Krištović, M.; Predviđanje svojstava rabljenih mazivih primjenom infracrvene spektroskopije i multivarijantne analize, *Goriva i maziva* , 51(3), 2012, str. 194-204.
- [15] http://www.alu.unizg.hr/alu/cms/upload/dokumenti/instrumentalna_analiza.pdf (pristup 20.02.2017.)

- [16] Kekez, M., Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [17] https://www.fkit.unizg.hr/PROCESI_PRERADE_NAFTE_vjezbe%5B3%5D.pdf
(pristup 20.02.2017.)
- [18] J. P. Coates, L.C. Setti, *Infrared Spectroscopic Methods for the Study of Lubricant Oxidation Products*, A S L E Transactions, 29(3), 1986, str. 394-401..

PRILOZI

I. CD-R